

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la matière condensée et rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2015

Présentée par

**Pierre-François LORY**

Thèse dirigée par « **Marc DE BOISSIEU** » et « **Mark Robert JOHNSON** » et  
Codirigée par « **Helmut SCHOB**ER »

Préparée au sein de l'**Institut Laue Langevin** (Computing Science group), au  
**laboratoire des Sciences et Ingénierie des Matériaux et Procédés** (Équipe  
Physique du Métal) et à l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

## **Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes**

Thèse soutenue publiquement le « **jeudi 24 septembre 2015** »,  
devant le jury composé de :

**M<sup>me</sup>, Émilie, GAUDRY**

Maître de Conférences, Institut Jean Lamour à Nancy, (Rapporteur)

**M<sup>r</sup>, Bertrand, TOUDIC**

Directeur de recherche, Institut de Physique de Rennes, (Rapporteur)

**M<sup>r</sup>, Jean-Louis, BARRAT**

Professeur, Université Joseph Fourier à Grenoble, (Président)

**M<sup>r</sup>, Bertrand, LENOIR**

Professeur, Institut Jean Lamour à Nancy, (Examinateur)

**M<sup>r</sup>, Marc, DE BOISSIEU**

Directeur de recherche au CNRS à Grenoble, (Membre)

**M<sup>r</sup>, Mark, JOHNSON**

Professeur, Institut Laue-Langevin à Grenoble, (Membre)

**M<sup>r</sup>, Helmut, SCHOB**ER

Professeur, Université Joseph Fourier à Grenoble, (Invité)

**M<sup>r</sup>, Stéphane, Pailhès**

Chercheur au CNRS, Institut Lumière et Matière à Lyon, (Invité)

**M<sup>r</sup>, Marek, Mihalkovic**

Chercheur, Institut de Physique de Slovaquie, (Invité)



## Remerciements

La présentation de mon manuscrit de thèse est l'accomplissement de trois années de travail que je n'aurais pas réalisé sans les personnes que j'ai rencontrées durant cette période. Mon thèse a été réalisée au sein des groupes « Computing for Science - CS » à l'Institut Laue-Langevin et aussi de Physique du Métal (PM) au Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés. Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes rencontrées pour leur aide, leur disponibilité et qui ont contribué à l'enrichissement de cette thèse et à la motivation de ce projet.

Je remercie les membres du Jury, tout particulièrement, les deux rapporteurs : Madame Émilie Gaudry (Maître de Conférences, Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Nancy) et Monsieur Bertrand Toudic (Directeur de recherche, Institut de physique de Rennes) qui ont accepté de lire mon manuscrit.

Messieurs Jean-Louis Barrat (professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble) et Bertrand Lenoir (Professeur, Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Nancy).

Ce jury a accepté de juger et de rendre compte de la qualité scientifique du travail de recherche effectué et dont ce mémoire de thèse est l'accomplissement.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Monsieur Marc de Boissieu, Directeur de Recherches, et mes co-directeurs de thèse, Messieurs les Professeurs Mark Robert Johnson et Helmut Schober pour leurs encadrements, leurs apports de connaissances et leurs conseils très avisés sur la rédaction de mes abstracts, proposals et de ce manuscrit. Jusqu'au bout, ils m'ont fait confiance et m'ont guidé mettant à disposition leur temps toujours dans l'objectif de mener à bien mon projet de thèse. Ils ont toujours été présents, ils m'ont suivis avec les réunions toujours dans l'objectif de m'aider à progresser dans mon projet.

Je tiens ensuite à remercier mes collaborateurs avec lesquels j'ai entretenu des relations professionnelles et amicales au cours de ces années. Ces personnes m'ont beaucoup apporté.

- À Stéphane Pailhès et Valentina Giordano, mes deux soutiens inconditionnels durant les longues journées d'expériences. Ils m'ont toujours aidé, pour que les expériences soient réussissent. Ils ont également été un soutien dans les moments de doute, m'encourageant à continuer.
- Marek Mihalkovič pour son aide dans les simulations. Sans lui, une partie de mes calculs n'aurait pas été fait dans ma thèse.
- Louis Pierre Regnault qui est responsable du spectromètre IN22. Nous avons fait toutes les expériences ensemble, et j'ai apprécié chaque moment car il s'agit d'une personne passionnée et d'un spectromètre fabuleux. Nos résultats sont excellents et j'ai rédigé une grande partie de mon manuscrit pour présenter nos mesures sur IN22.
- Les membres du groupe CS à l'ILL, Messieurs Mark Johnson, Éric Pellegrini, Miguel Gonzalez, Emmanuel Farhi et Didier Richard. Ils m'ont côtoyé au quotidien pendant ces années. Ils m'ont assisté dans mes calculs et la programmation. Je les remercie aussi pour leur accueil dans le groupe CS.
- Les membres du groupe trois-axes à l'ILL, Monsieur Martin Bohem qui m'a mis sur la voie à l'utilisation d'un spectromètre TAS en me permettant de travailler sur IN3 régulièrement, toujours très disponible a mon égard, même pour simplement aligner un échantillon. À Monsieur Jiry Kulda qui m'a aidé pour l'analyse de mes données TAS, sans lui je n'aurais pas approfondi RESTRAX.
- Monsieur Pierre Bastie m'a aidé pour la caractérisation de mes échantillons aux rayons X-durs. Les mesures que nous avons faites ont été l'étape initiale de chacune de mes campagnes de mesures sur les grands instruments. Son expertise et les avantages des rayons X-durs ont été d'un grand service.
- Monsieur Alexei Bossak que je remercie pour notre expérience sur la ligne ID28. Ce fut aussi un plaisir de travailler sur les lignes de lumières à l'ESRF. Son aide à la préparation des échantillons et pour les mesures a été d'une très grande valeur.

- Peter Gille, Brigitta Bauer, Juri Grin, Michael Baitinger et Céline Allio pour la croissance des échantillons. Ils ont toujours répondu à mes sollicitations pour de nouveaux monocristaux. Avec leurs concours, j'ai fait des expériences sur des monocristaux dont la qualité est parfaite.
- Stéphane Rolls, Mikael Marek Koza et Jacques Olivier du groupe TOF pour l'intérêt qu'ils ont porté sur mes recherches. J'ai eu aussi le plaisir de travailler avec eux sur leurs instruments.
- Yvan Sidis et ses collègues du LLB pour leurs aides dans mes expériences au LLB. Yvan a contribué à la réussite des mesures sur le clathrate d'or. Il était toujours prêt à nous accueillir et à nous aider pour les expériences sur le spectromètre 2T. Nous avons fait des investigations innovantes et difficiles pour repousser les limites de ce qui est fait couramment sur les TAS.

Je remercie aussi Yannick Raoul et Alain Fihol pour les discussions pendant le thé sur des sujets toujours intéressants et de leur bonne humeur.

Je remercie les techniciens de l'ILL, pour leur travail remarquable dans la préparation de mes portes échantillons dont les savoirs techniques étaient sans aucune mesure. Ils ont toujours répondu présent et dans l'urgence pour me dépanner.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma tante et mes grands-parents qui ont eu la gentillesse de lire et corriger ce travail. Ils ont accepté cette tâche qui leur a donné une idée de mon travail et aussi beaucoup de fierté.

Je remercie An Pang Tsai et Tsunetomo Yamada, pour ce magnifique séjour au Japon. L'objectif premier a été une expérience sur l'instrument DNA à J-PARC. J'ai par la suite découvert ce pays et cette culture. Je suis revenu enchanté par mon séjour et leur en suis très reconnaissant.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'école doctorale de physique de Grenoble, pour leurs aides.

Je remercie aussi les membres de l'ILL, du LLB, de FRMII et de l'ESRF pour le temps accordé sur les grands instruments.

Cette thèse a été financée par une bourse CFR de l'Institut Laue-Langevin. L'ILL a assuré la majorité de mes frais pour les déplacements à l'occasion des conférences internationales. Le projet NMI3 m'a aussi permis des séjours à FRMII (Munich) pour des expériences. Dans le cadre de mes écoles et conférences, le réseau C-MAC a été un soutien pour moi. Il regroupe des spécialistes des systèmes complexes et ce fut un endroit idéal pour mes débuts comme jeune chercheur.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements aux autres membres de l'ILL et du SIMAP, à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de ces 3 années.

# Sommaire

<b>Liste des symboles et abréviations .....</b>	<b>9</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Chapitre : Dans la matière condensée : Les systèmes complexes .....</b>	<b>15</b>
I. La matière condensée.....	15
II. Les alliages métalliques .....	16
III. Les Quasicristaux.....	18
1. Historique de la découverte des quasicristaux .....	18
2. Structure des quasicristaux .....	19
IV. Des quasicristaux aux phases approximantes .....	20
1. Quasipériodicité 1D : la chaîne de Fibonacci .....	21
2. Les phases approximantes.....	23
V. Les approximants binaire Al-Co de la phase décagonale .....	24
VI. Les clathrates .....	26
VII. Croissance des alliages métalliques complexes.....	26
VIII. Les propriétés générales des alliages métalliques complexes.....	28
1. Propriétés électriques .....	28
2. Propriétés thermiques .....	29
IX. Conclusion .....	30
I. Bibliographie .....	31
<b>2. Chapitre : La dynamique de réseau et les phonons .....</b>	<b>35</b>
I. Introduction.....	35
II. La dynamique de réseau.....	35
III. Notions physiques des modes et les phonons .....	40
1. Les modèles de Debye et d'Einstein.....	40
2. Les Modes de vibration réels .....	40
3. Les modes de Rattling.....	41
4. Modes localisés et défauts de masse .....	41
IV. Dynamique de réseau : expériences et simulations.....	42
1. L'anharmonicité avec un Oscillateur Harmonique Amortie.....	44
2. Caractérisation des modes dans un cristal .....	45
3. Les fonctions d'ondes et les états propres.....	47
V. Les Phonons dans un système quasipériodique 3D .....	48
1. Quasicentres de zone et quasibords de zone .....	48
2. Ondes de Bloch et espace de dimension supérieure .....	49
3. Densité des états vibrationnels des phonons pour les phases quasicristallines.....	50
4. Relations de dispersion pour les phases quasicristallines .....	50
VI. Conclusion .....	52
VII. Bibliographie .....	53
<b>3. Chapitre : Les phonons et la conductivité thermique.....</b>	<b>56</b>
I. Introduction.....	56
II. Propagation de la chaleur par les phonons.....	56
III. Contribution des phonons à la chaleur spécifique .....	57
IV. Expression théorique de la conductivité thermique .....	59
V. Propriétés de transport .....	60
1. Les processus harmonique et la conductivité thermique de réseau.....	61
2. Les processus anharmonique et la conductivité thermique de réseau .....	61
VI. Effets anharmoniques à plusieurs phonons.....	63
VII. L'expansion thermique et la dilatation thermique .....	64
VIII. Le formalisme de Green-Kubo .....	65



1.	La méthode de Green-Kubo indirecte .....	66
IX.	La prédiction de la conductivité thermique dans les matériaux .....	67
1.	La dynamique moléculaire en équilibre et non-équilibre .....	67
2.	La théorie cinétique des gaz pour les phonons .....	68
3.	La Méthode de Monte-Carlo.....	68
X.	Conclusion .....	69
XI.	Bibliographie .....	70
<b>4.</b>	<b>Chapitre : Les expériences sur les grands instruments .....</b>	<b>72</b>
I.	Introduction.....	72
II.	La théorie de la diffusion des neutrons .....	72
1.	Les diffusions cohérente et incohérente.....	74
2.	Fonctions de corrélations .....	74
3.	Théorie et mesures des modes de vibrations.....	76
III.	Les techniques expérimentales .....	77
IV.	Le spectromètre trois-axes .....	79
V.	La résolution dans un instrument trois axes.....	83
1.	Fonctions de résolution.....	83
2.	Calcul analytique .....	85
3.	Effet de la dispersion sur la résolution.....	87
4.	Le logiciel RESTRAX .....	87
VI.	La spectroscopie spin-echo .....	88
1.	La précession de Larmor.....	88
2.	La spectroscopie neutronique à spin-echo .....	89
VII.	La mesure en spin-echo des excitations dispersives .....	91
1.	La méthode résonnante .....	92
2.	L'option ZETA sur IN22 .....	93
VIII.	Mesure en spin-echo .....	94
IX.	Spectromètre en temps de vol .....	94
X.	La théorie de la diffusion des rayons X .....	96
XI.	Diffraction des rayons X-durs.....	97
XII.	Diffusion inélastique des rayons X .....	98
1.	La ligne de lumière ID28 .....	100
2.	La résolution sur ID28 .....	101
XIII.	Conclusion .....	103
XIV.	Bibliographie .....	104
<b>5.</b>	<b>Chapitre : Les simulations atomistiques .....</b>	<b>106</b>
I.	Introduction.....	106
II.	La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	107
1.	L'énergie fonctionnelle, fonction d'onde et densité électronique.....	108
2.	Méthode de Hohenberg-Kohn-Sham .....	108
3.	Développement de la méthode de Hohenberg-Kohn-Sham.....	109
4.	Les principales méthodes d'approximation de la DFT .....	110
5.	Théorème de Bloch et ondes planes.....	111
6.	Les méthodes de calcul avec des pseudo-potentiels .....	112
7.	Les codes de DFT .....	115
III.	Conclusion sur la DFT .....	115
IV.	La méthode classique et la Dynamique Moléculaire .....	116
1.	Les potentiels semi-empiriques pour définir un champ de force .....	116
2.	Principe de la dynamique moléculaire.....	117
3.	Les algorithmes de calcul des trajectoires.....	118
4.	Les Codes de dynamique moléculaire classique.....	119
V.	Comparaison des méthodes de simulations atomiques .....	120
VI.	Conclusion .....	122

VII.	Bibliographie .....	123
<b>6.</b>	<b>Chapitre : La phase décagonale AlNiCo et les approximants.....</b>	<b>125</b>
I.	Introduction.....	125
II.	Études sur la phase quasicristalline d-AlNiCo.....	128
III.	Les approximants de la phase décagonale d-AlNiCo .....	130
1.	L'approximant o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> .....	130
2.	L'approximant Y-AlNiCo.....	130
IV.	La structure locale dans les approximants .....	131
1.	Les plans atomiques dans les approximants .....	132
2.	Le second modèle atomique pour l'approximant o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> .....	133
V.	Les propriétés thermiques .....	134
1.	Les propriétés de puissance thermoélectrique .....	134
2.	Les propriétés de conductivité thermique.....	135
3.	Les propriétés électroniques .....	137
VI.	Les calculs DFT de la structure électronique.....	138
1.	La densité des états électroniques calculée.....	138
2.	La localisation des électrons .....	140
VII.	Conclusion .....	141
VIII.	Bibliographie .....	143
<b>7.</b>	<b>Chapitre : La dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> : expériences et simulations .....</b>	<b>146</b>
I.	Introduction.....	146
II.	La dynamique de réseau harmonique pour le calcul des phonons.....	146
1.	Le calcul d'énergie et l'optimisation de géométrie.....	147
2.	Calcul de dynamique de réseau avec la DFT .....	147
3.	Champ de force.....	148
4.	Les potentiels pour les interactions du type Al-TM.....	149
III.	Comparaison des simulations et des expériences .....	151
IV.	Les mesures TAS et la dynamique de réseau.....	153
1.	La courbe de dispersion dans la direction pseudo-quasipériodique de haute symétrie...	153
2.	La courbe de dispersion dans la direction de basse symétrie.....	155
3.	La courbe de dispersion dans la seconde direction de basse symétrie.....	158
V.	Méthode d'analyse des mesures TAS avec la résolution expérimentale .....	159
VI.	Les mesures inélastiques des neutrons en fonction de la température .....	161
1.	Premiers résultats de la Dynamique Moléculaire .....	161
2.	Le facteur de diffusion $S(\vec{Q}, \omega)$ en fonction de la température .....	162
3.	Le facteur intermédiaire de diffusion $f(\vec{Q}, t)$ en fonction de la température .....	163
VII.	La localisation des phonons sur une dynamique entre deux clusters.....	166
VIII.	Les mesures inélastiques des rayons X .....	169
IX.	Conclusion .....	172
X.	Bibliographie .....	174
<b>8.</b>	<b>Chapitre : La conductivité thermique avec la méthode de Green-Kubo .....</b>	<b>182</b>
I.	Introduction.....	182
II.	La dynamique moléculaire pour le calcul des phonons .....	182
III.	Analyse des trajectoires de dynamique moléculaire .....	183
1.	La fonction de distribution de paire .....	183
2.	La densité des états de phonons via la VACF.....	183
3.	La fonction de diffusion.....	184
IV.	L'analyse de la dynamique moléculaire sur o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> .....	184
1.	La stabilité de la structure .....	185
2.	La densité des états vibrationnels .....	186
3.	Les courbes de dispersion .....	188

V.	Calcul de la conductivité thermique .....	190
1.	Description d'un calcul de la conductivité thermique LAMMPS et Green-Kubo .....	191
2.	Validation de la méthode Green-Kubo .....	192
VI.	L'argon.....	195
VII.	Le silicium .....	196
VIII.	Le germanium .....	198
IX.	L'approximant o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> .....	200
X.	Conclusion .....	202
XI.	Bibliographie .....	203
<b>9.</b>	<b>Chapitre : Les clathrates et le système Ba<sub>8</sub>Ge<sub>46-x-y</sub>□Au<sub>x</sub>.....</b>	<b>205</b>
I.	Introduction.....	205
II.	Les structures cristallographiques des clathrates .....	205
1.	La synthèse des clathrates .....	207
2.	Propriétés intrinsèques des clathrates .....	207
3.	La conductivité thermique .....	208
III.	Les concepts théoriques dans les clathrates .....	209
1.	Le concept de phase de Zintl .....	209
2.	Le concept de Phonon Glass-Electron Crystal.....	210
IV.	Étude sur la dynamique de réseau.....	210
1.	Le modèle de Debye pour les clathrates .....	211
2.	La dynamique des atomes invités .....	212
3.	Le modèle d'Einstein pour les clathrates .....	212
V.	Étude de la dynamique par les expériences .....	213
1.	La spectroscopie Raman .....	214
2.	La diffusion inélastique des neutrons et des rayons X.....	214
VI.	Le clathrate Ba <sub>8</sub> Ge <sub>40,3</sub> Au <sub>5,25</sub> .....	214
1.	L'échantillon de la phase Ba <sub>8</sub> Ge <sub>40,3</sub> Au <sub>5,25</sub> .....	217
2.	Les propriétés électroniques .....	218
3.	Les propriétés de conductivité thermique.....	219
VII.	Conclusion .....	220
VIII.	Bibliographie .....	222
<b>10.</b>	<b>Chapitre : La dynamique de réseau dans le clathrate Ba<sub>8</sub>Ge<sub>46-x-y</sub>□Au<sub>x</sub> : expériences et simulations .....</b>	<b>226</b>
I.	Introduction.....	226
II.	Les calculs de dynamique de réseau et l'approximation harmonique.....	226
III.	La configuration de nos mesures de diffusion inélastique .....	227
1.	L'alignement de l'échantillon dans le plan de diffusion [100]-[011] .....	228
2.	Résultats sur la courbe de dispersion.....	229
IV.	Traitement des données avec la résolution de l'instrument .....	231
V.	Propagation des modes dans le Germanium : expériences et calculs .....	233
VI.	Discussion sur la propagation des modes dans le clathrate .....	234
1.	Le couplage des modes, mesure en résolution standard .....	234
2.	Étude des largeurs des modes, mesures en haute résolution.....	236
VII.	Les mesures en spin-echo .....	237
1.	La résolution en spin-echo .....	237
2.	Estimation du temps de vie avec les mesures spin-echo.....	238
VIII.	Étude de la polarisation des modes optiques .....	240
IX.	Etude en température de la propagation des phonons.....	244
X.	L'effet du désordre dans la dynamique de réseau.....	245
XI.	Conclusion .....	248
XII.	Bibliographie .....	250

<b>11. Chapitre : La conductivité thermique avec le modèle phénoménologique .....</b>	<b>267</b>
I. Introduction.....	267
II. L'équation de transport de Boltzmann.....	267
III. La chaleur spécifique dans les clathrates .....	268
IV. Single Mode Relaxation Time .....	270
1. Les modèles de dispersion pour le Germanium .....	272
2. Le temps de vie des modes dans le germanium .....	273
V. Le modèle phénoménologique sur le Germanium .....	274
VI. Le modèle phénoménologique sur le clathrate d'or.....	276
VII. Conclusion .....	277
VIII. Bibliographie .....	279
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>284</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>287</b>
<b>LISTE DES FIGURES, TABLEAUX ET ANNEXES .....</b>	<b>289</b>
<b>ABSTRACTS.....</b>	<b>302</b>

## Liste des symboles et abréviations

$\kappa_l$	Conductivité thermique de réseau
$\kappa_{ph}$	Conductivité thermique de réseau liée aux phonons
$\gamma$	Paramètre de Grüneisen
$\langle n \rangle$	Tau d'occupation
2W	Facteur de Debye–Waller
ADP	Atomic Displacement Parameters
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CMAs	Complex Metallic Alloys
D	Diffusivité thermique
DFT	Density Functional Theory
DHO	Damped Harmonic Oscillator
DOS	Vibrational Density of States
DSF	Dynamic Structure Factor
EAM	Embedded Atom Method
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble - FRANCE)
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
eDOS	Electronic Density Of States
EF	Energy Fermi
EMD	Equilibrium Molecular Dynamic
cfc	Cubique Face Centrée
FFT	Fast Fourier Transformation
FRMII	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (Munich – Germany)
FWHM	Full Width Half Maximum
GGA	Generalized Gradient Approximation
GK	Green-Kubo
GVDOS	Generalized Vibrational Density of States
HBS	Hexagon Boat Star
HCACF	Heat Current Auto-Correlation Function
H-GGA	Hybrid Generalized Gradient Approximation
HM-GGA	Hybrid-Meta Generalized Gradient Approximation
HS	High Symmetry
ILL	Institut Laue–Langevin (Grenoble - FRANCE)
INS	Inelastic Neutron Scattering
IXS	Inelastic X-ray Scattering
J-PARC	Japan Proton Accelerator Research Complex (Tokai-mura – JAPAN)
LD	Lattice Dynamic

LA	Longitudinal Acoustic
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LDA	Local Density Approximation
LLB	Laboratoire Léon Brillouin (Paris - FRANCE)
LS	Low Symetry
LSDA	Local Spin Density Approximation
m-GGA	metha Generalized Gradient Approximation
MC	Monte-Carlo
MD	Molecular Dynamics
MSD	Mean Square Displacement
NEMD	No Equilibrium Molecular Dynamic
NSE	Neutron Spin-Echo
PAW	Projector Augmented Wave Method
PB	BiPyramidal
pDOS	Partial Density of States
PGEC	Phonon Glass-Electron Crystal
PP	Pairs Potential
PPR	Participation Ratio
PsP	Pseudo-potential
PZB	Pseudo Zone Brillouin
Rc	Radius cut-off
r. l. u.	reciprocal lattice units
$S_{\text{coh}}$	Facteur de structure dynamique cohérent
$S_{\text{inc}}$	Facteur de structure dynamique incohérent
SE	Spin-Echo
SMRT	Single Mode Relaxation Time
SOF	Soft Occupancy Factor
SW	Stillinger-Weber
TA	Transverse Acoustic
TCG	Théorie Cinétique des Gaz
TAS	Triple Axis Spectrometer
TM	Transition Metal
ToF	Time of Flight Spectrometer
US-PP	Ultrasoft Pseudopotential
VASP	Vienna Ab-initio Simulation
VACF	Velocity Auto-Correlation Function
ZB	Zone Brillouin

## Introduction générale

La thermoélectricité a été découverte puis développée au cours du XIX<sup>e</sup> siècle grâce aux travaux de Seebeck, Peltier ou encore Lord Kelvin. Les matériaux thermoélectriques sont capables de transformer un flux de chaleur directement en électricité ou, inversement, de déplacer des calories par application d'un courant électrique. Cet effet est à la base d'applications comme la génération d'électricité ou le refroidissement.

Depuis les années 1990, les préoccupations énergétiques de la planète ont engendré un nouvel intérêt pour la thermoélectricité dans le cadre du développement des énergies renouvelables. Il s'agit d'un enjeu majeur pour le développement durable dans les sociétés modernes. En effet, la thermoélectricité pourrait permettre de recycler la chaleur perdue par de nombreux systèmes. Par exemple, le recyclage de la chaleur accumulée dans les tuyaux d'échappement des véhicules ou les cheminées industrielles pourrait permettre la production d'une électricité propre et peu chère. Les avancées technologiques notamment dans le domaine des nanotechnologies ouvrent de nouvelles perspectives pour exploiter plus finement la thermoélectricité.

Un grand nombre des matériaux possédant des propriétés thermoélectriques ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. C'est notamment le cas du tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, ou des alliages métalliques Silicium-Germanium (SiGe) utilisés pour l'alimentation des sondes spatiales dans des générateurs thermoélectriques. Plus récemment, il y a le cas des thermopiles dont le coût élevé et le faible rendement les limitent pour l'instant à des utilisations très ciblées. Donc un des freins est le faible rendement de conversion de ces derniers, dû aux limitations des propriétés thermoélectriques qui ainsi ne permet pas une utilisation commerciale à grande échelle de ces propriétés.

Sur les 20 dernières années, il y a une recrudescence des recherches pour les matériaux thermoélectriques liés aux contextes économiques, environnementaux. Cela a permis des avancées scientifiques significatives telles que la découverte de nouveaux matériaux, l'utilisation de la nanostructuration afin de maîtriser les propriétés électroniques et thermiques de ces matériaux. Encore aujourd'hui une meilleure connaissance de ces matériaux et une meilleure compréhension des différents mécanismes responsables des propriétés thermoélectriques sont les clés pour définir le matériau à plus fort potentiel pour les applications. Nous savons que les caractéristiques exigées sur ces matériaux sont une faible conductivité thermique et de fortes interactions entre les électrons. Principalement nous recherchons à réduire au maximum le transfert de chaleur, donc la conductivité thermique au sein du matériau, pour conserver le gradient de température à ces extrémités sur une large plage d'utilisation.

De nos jours, les matériaux thermoélectriques les plus efficaces sont réalisés à partir d'alliages comportant des matériaux semi-conducteurs relativement rares tels que le Bismuth, le Tellure, le Sélénium. Les propriétés inhabituelles de thermoélectricité proviennent en effet des interactions complexes entre les nombreux électrons de ces métaux lourds contenus dans les alliages. Cependant ceux-ci sont chers, fragiles et souvent toxiques. Les scientifiques cherchent ainsi des alternatives, tout en s'efforçant de conserver une faible conductivité thermique.

À présent les scientifiques s'intéressent aux alliages métalliques complexes « *Complexes Metallic Alloys – CMAs* » où nous trouvons les quasicristaux et les clathrates. Les CMAs sont des composés intermétalliques présentant une structure atomique locale avec des clusters ou des nanocages. Parfois l'arrangement atomique est très complexe, dans ce cas nous parlons de structure aperiodique dont les parfaits exemples sont les quasicristaux. Pour les clathrates, la structure est périodique, où les atomes invités sont piégés dans ces cages composées par les atomes hôtes comme du Silicium ou du Germanium. La conductivité thermique des CMAs est relativement basse, soit 1.3 W/m.K. Il s'agit d'une propriété très recherchée pour la thermoélectricité.

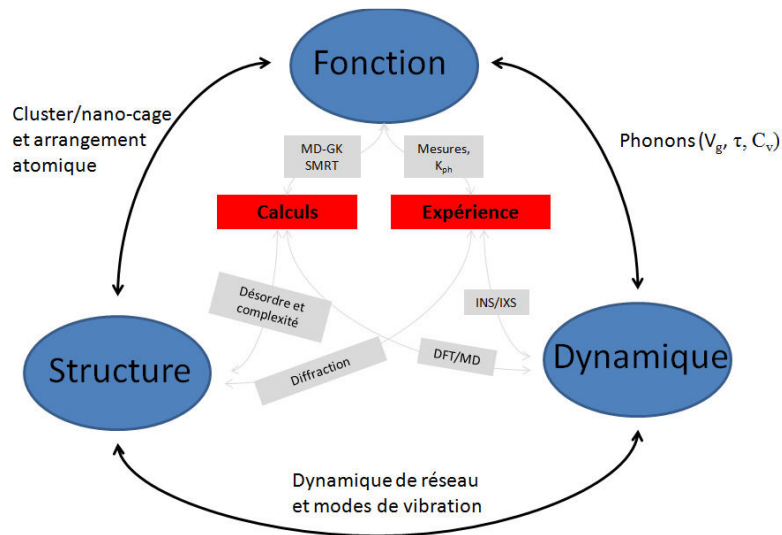
À ce jour les scientifiques s'intéressent aux développements de ces matériaux pour comprendre leurs propriétés de transport. Ils veulent étudier et comprendre la faible conductivité thermique. Dans les solides la conductivité thermique de réseau est rapportée à la propagation de la chaleur par les phonons. L'étude des phonons dans les solides est traitée par la dynamique de réseau *i.e.* par les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Comprendre la propagation des phonons dans

les CMAs permettra de mettre en avant les mécanismes qui contrôlent la conductivité thermique. Il y a plusieurs mécanismes pouvant expliquer la réduction de la dispersion des phonons acoustiques portant la chaleur et aussi donnant une limite à la conductivité thermique. La diffusion des phonons peut être accomplie par les défauts, les interfaces, *etc.* Il y a les processus Umklapp que nous caractérisons comme des processus de diffusion à 3-phonons. Et enfin le désordre chimique ou la complexité structurale. Encore aujourd'hui il est difficile de révéler quels effets contrôlent la conductivité thermique.

Mon projet de thèse a voulu améliorer nos connaissances sur les mécanismes qui contrôlent les phénomènes de transport dans les CMAs. Jusqu'à présent les recherches ont permis de mieux comprendre la structure et de mesurer les propriétés des phases complexes, mais ce lien entre la structure atomique, la dynamique et la conductivité thermique est encore mal compris. Ainsi nous avons comme ambition de donner des réponses à ces questions : Quelles sont les liens entre la propagation des phonons, la structure et les propriétés de transport de la chaleur dans les CMAs ? Quel rôle joue la structure locale en cage ou cluster ? Peut-on observer, modéliser et comprendre les mécanismes qui contrôlent la conductivité thermique dans les CMAs ?

Pour accomplir cette tâche, mon travail s'est appuyé sur des techniques expérimentales et numériques. Les mesures sur les grands instruments et notamment la technique de diffusion des neutrons et des rayons X permet d'établir les courbes de dispersion des phonons. Puis un traitement de ces données expérimentales nous permet d'obtenir la vitesse de propagation des phonons, leur temps de vie et aussi la densité de phonons. Ces trois paramètres permettent de rendre compte de la propagation des phonons dans la structure.

En complément, l'approche numérique sera un outil très utilisé. Ici nous étudierons le caractère harmonique et/ou anharmonique des modes de vibrations. L'utilisation des calculs de dynamique de réseau avec la DFT et la dynamique moléculaire (MD) seront des outils de choix dans cette comparaison. Ensuite la théorie sera confrontée avec les calculs pour mettre en évidence le mécanisme principal tel que les processus de diffusion ou le désordre qui contrôle la dynamique de réseau. Enfin le calcul de la conductivité thermique sera appréhendé en utilisant la méthode de Green-Kubo et la MD. Nous appliquons cette méthode pour la première fois aux phases complexes.



**Figure 0-1 :** Présentation des connexions entre les concepts que nous aborderons dans ma thèse. L'objectif est d'étudier la fonction du système pour la thermoélectricité. Le matériau doit présenter une faible conductivité thermique, pour remplir cette fonction. Notre démarche s'appuie sur les expériences sur grands instruments (diffraction, INS et IXS) et les calculs (DFT et MD) pour trouver les liens entre la conductivité thermique (fonction) du système, sa structure et la dynamique de réseau qui le caractérise.

Pour mieux cibler les travaux sur la dynamique de réseau dans les CMAs, nous avons choisi d'étudier deux systèmes lesquels caractérisent les matériaux dans la famille des CMAs. Le premier est



un approximant noté  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$  de la phase quasicristalline  $\text{d-AlNiCo}$ . Mon second échantillon est un clathrate de type I noté  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ .

Au sujet des quasicristaux et de leurs approximants, l'une des thématiques scientifiques majeures à propos des phénomènes de transport est sans conteste les effets de l'arrangement quasipériodique des atomes sur la dynamique de réseau.

Du point de vue expérimental, les résultats montrent que dans le régime des grandes longueurs d'ondes, les modes acoustiques sont bien définis, avec une largeur limitée par la résolution instrumentale, et une dispersion linéaire : ce sont donc des modes propagatifs. Pour de plus grandes énergies, un élargissement abrupt du mode acoustique est observé, de manière simultanée avec une interaction avec des bandes de modes 'optiques', non dispersifs et présentant une largeur de l'ordre de 2 à 3 meV. L'interprétation de ces résultats n'est pas encore finalisée. Les pics de Bragg intenses agissent comme des centres de zone, pour lesquels les modes acoustiques sont bien définis dans le régime des grandes longueurs d'onde. Il y a par ailleurs des effets qui impliquent que les modes de plus haute énergie sont 'critiques', *i.e.* ni localisés comme dans un système désordonné, ni étendus comme dans un système périodique. Mais l'interprétation de l'élargissement observé expérimentalement reste une question ouverte : ce peut être un réel effet anharmonique avec un phonon de durée de vie finie, ou un 'mélange' de modes, avec une interaction des modes acoustiques et optique.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit nous aborderons les clathrates. Ce sont des systèmes complexes formant une cage enfermant un atome invité. Cette structure est sans doute à l'origine de mécanismes microscopiques permettant de réduire la conductivité thermique intrinsèque, sans altérer la conductivité électrique. Conséquence de cette complexité, les propriétés de transport électronique et thermique sont facilement ajustables en jouant sur les substitutions d'atomes des cages et/ou des atomes dans les cages. Pour la thermoélectricité, les clathrates ont été étudiés pour répondre aux conditions d'une telle application. Ils possèdent de très faibles valeurs de conductivité thermique (inférieures à 1 W/m.K). Mais les mécanismes de transfert d'énergie par le réseau cristallin, la dynamique des atomes encapsulés et ceux des cages sont encore mal compris et font l'objet de travaux actifs.

Les premières études ont supposé que la faible conductivité thermique  $\kappa_{\text{ph}}$  est due à la diffusion résonante des modes acoustiques par les oscillateurs quantiques des atomes invités en libre interaction avec la cage. Dans ce modèle, il y a un comportement de type 'verre' ce couplage résonnant étant similaire à l'effet d'un désordre important. En opposition il y a la représentation d'un atome d'invité libre dans une cage hôte. Des études par diffusion des neutrons ont démontré que les atomes invités sont bien couplés avec les atomes hôtes, même si ce couplage est faible. La forte hybridation des phonons des atomes invités avec les phonons acoustiques correspondant aux atomes hôtes est un autre mécanisme expliquant la faible conductivité thermique. Finalement des études plus récentes ont montré l'effet de 'filtre' passe bas des modes optiques de basse énergie, qui empêchent toute propagation des modes acoustiques. Cependant aucun de ces modèles ne permet de reproduire quantitativement les conductivités thermiques observées, car il manque un ingrédient majeur : la durée de vie des phonons acoustiques.

Jusqu'à présent les mesures et les calculs sur les clathrates ont surtout concerné les courbes de dispersion et de densité des états de phonons. La notion de temps de vie physique qui est un paramètre très important pour comprendre la conductivité thermique de réseau, n'a pas encore été estimée expérimentalement et sa dépendance avec la température et la structure non plus. Ainsi des questions se posent sur la dépendance de ce paramètre caractérisant la dynamique des phonons. Quelle est la dépendance du temps de vie par rapport à la direction de propagation des phonons ? Quels sont les effets du désordre et de la température sur le temps de vie des phonons ? Nos investigations sur le clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  ont porté sur l'estimation du temps de vie des phonons à partir des expériences. Puis nous ferons la relation de ce paramètre avec la conductivité thermique de réseau.

Dans mon manuscrit de thèse, nous allons dans un premier temps rappeler les notions fondamentales à la base de nos développements théoriques. Tout d'abord nous introduirons les alliages métalliques complexes dans le premier chapitre, puis nous donnerons les connaissances sur la dynamique de réseau via les phonons dans ces systèmes (chapitre 2). Et dans le chapitre 3, nous

expliquerons les notions importantes sur la conductivité thermique de réseau en lien avec la propagation des phonons.

Les chapitres suivants regroupent les techniques expérimentales (chapitre 4) et les simulations atomistiques (chapitre 5) que nous avons employées pour étudier les deux alliages complexes. Ses techniques ont été indispensables pour mener à bien nos investigations.

À partir du chapitre (6) et dans les deux suivants, nous présentons nos investigations sur l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Nous décrirons les modèles structuraux sur le composé o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, puis nous les comparerons avec la phase décagonale AlNiCo et d'autres approximants. Les caractéristiques sur des propriétés thermiques et électroniques donneront les premiers résultats dans ce système. Puis dans le chapitre 7, nous présenterons nos résultats expérimentaux par la diffusion inélastique des neutrons et des rayons-X que nous comparons avec les simulations. Les calculs de dynamique de réseau avec la DFT, nous ont permis de valider les modèles atomiques. Puis nous poursuivrons notre analyse numérique avec l'utilisation des potentiels de paires semi-empirique oscillants et des simulations de dynamique moléculaire classique (MD) permettant de prendre en compte l'anharmonicité. La MD a permis de mieux comprendre les mesures notamment pour simuler les effets liés à l'anharmonicité. Ce chapitre (7) a eu pour ambition de donner une vision globale de la propagation des phonons et des valeurs de leurs temps de vie dans le composé o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Enfin, le chapitre (8) présentera la combinaison des approches très peu appliquées aux CMAs qui sont la dynamique moléculaire puis la méthode de Green-Kubo (GK). Ce chapitre permettra de montrer qu'avec la méthode MD-GK, nous pouvons calculer de façon précise la conductivité thermique en température dans de nombreux systèmes présentant une complexité croissante et qu'à présent nous savons le faire pour la phase o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

Les trois derniers chapitres portent sur nos investigations sur le clathrate Ba<sub>8</sub>Ge<sub>40.3</sub>Au<sub>5.25</sub>. Dans le chapitre (9), nous présentons les modèles numériques pour comprendre la structure dans les clathrates et ce composé Ba<sub>8</sub>Ge<sub>40.3</sub>Au<sub>5.25</sub>. Le désordre dans la structure sera introduit ici et les propriétés de transport dans le clathrate Ba<sub>8</sub>Ge<sub>40.3</sub>Au<sub>5.25</sub> seront présentées. Dans le chapitre (10), il y a nos mesures et calculs dont les résultats permettent de parfaitement définir la dynamique de réseau dans notre système. Un point important sera la présentation de nos études expérimentales très approfondies dans le clathrate Ba<sub>8</sub>Ge<sub>40.3</sub>Au<sub>5.25</sub>. Ces mesures montrent pour la première fois une estimation d'un temps de vie dans un clathrate de type I. Pour confirmer ce résultat, nous avons complété nos mesures par des études sur un cristal de Germanium pur. De plus, nous avons étudié les effets en température du temps de vie avec la diffusion inélastique des neutrons sur un spectromètre trois-axes et plus récemment avec la technique spin-echo. Nous terminerons avec le chapitre (11), dans lequel nous présentons un modèle phénoménologique pour estimer la conductivité thermique dans le Germanium et le clathrate d'or. Ce modèle se base sur l'approximation de temps de relaxation et sur l'équation de Boltzmann pour décrire le transport de la chaleur par les modes du réseau. Cette étude donnera une comparaison entre les deux systèmes qui pour le clathrate implique toute la complexité structurale présente dans les CMAs. Ainsi ce modèle nous donnera le lien avec la propagation des phonons et révélera l'importance des paramètres tels que la dispersion et le temps de vie des phonons sur les modes qui transportent la chaleur et par déduction sur la conductivité thermique d'un mode.

# 1. Chapitre

## Dans la matière condensée : les structures complexes

### I. La matière condensée

Dans le dictionnaire de l'Académie des Sciences, l'ordre est défini comme un arrangement ou une disposition régulière d'objets les uns par rapport aux autres. En physique ces objets sont des atomes ou des molécules. De ce fait, le concept d'ordre dans la matière n'a émergé que lorsque celui d'atome devenait incontournable. Ainsi, et pour ne citer que quelques-uns des acteurs, il aura fallu que les chimistes découvrent l'existence des éléments (Cavendish, Lavoisier, Rutherford au XVII<sup>e</sup> siècle) pour donner un sens à ce concept d'ordre. Ensuite les éléments chimiques ont commencé à être classés, le tableau de Mendeleïev rédigé en 1869 est le plus connu. Les cristallographes, Haüy (1781), Delafosse (1840), ont établi que dans certains solides, ces derniers présentent une disposition régulière de mailles et de motifs. En 1849 Bravais pose l'hypothèse d'une structure réticulaire des cristaux. En appliquant les principes de la géométrie, il dénombre quatorze types de réseaux cristallins. De ce fait, les notions d'atome et d'ordre ont pu commencer à s'imposer.

En 1877, Ludwig Boltzmann propose une théorie statistique reliant les propriétés macroscopiques et microscopiques. Ainsi une grandeur thermodynamique, l'entropie, sera utilisée pour définir la notion d'ordre d'un système de particules. Ensuite Lev Landau insuffla le concept de symétrie que nous associons également à l'ordre du système. En 1937, il publiera sa théorie phénoménologique des transitions de phases du second ordre, dans laquelle le concept de rupture de la symétrie par rapport à la transition est développé. En résumé, nous acceptons que lorsqu'un corps s'ordonne par un changement de phase celui-ci perd des symétries et par conséquent son entropie diminue.

Ainsi, après avoir déterminé la nature physico-chimique des objets qui s'ordonnent. Les chercheurs se sont intéressés à la question de leur disposition et de leur régularité. Ces recherches ont été permises par l'émergence des techniques d'investigations structurales, comme la diffraction des rayons X. Cette technique fut mise en œuvre pour la première fois en 1912 par Walther Friedrich et Paul Knipping, sur les idées de Max von Laue. Il obtint le prix Nobel de physique de 1914 pour cette découverte. Puis William Lawrence Bragg énonça sa fameuse loi pour décrire la diffraction des rayons X sur un cristal, dont ces travaux sur l'analyse des données des structures cristallines lui permirent d'obtenir le prix Nobel de 1915. Plus tard en 1945, Ernest O. Wollan et Clifford Shull au Laboratoire national d'Oak Ridge mettent au point la diffraction des neutrons sur du chlorure de sodium (NaCl). Ensemble, ils établirent les principes de base de la technique et l'appliquèrent avec succès à plusieurs matériaux. Clifford Shull obtint en 1994, pour cette théorie de la diffraction des neutrons, le prix Nobel de physique avec Bertram Brockhouse, qui lui, avait contribué au développement de la diffusion inélastique des neutrons et la mise au point du spectromètre trois-axes.

Nous devons citer aussi les approches numériques, à l'aide des calculs atomiques comme la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche quantique permet l'étude de la structure électronique. Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques en physique de la matière condensée en raison de son application possible à des systèmes allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Elle a permis d'élargir le champ d'investigation à des phases et des matériaux toujours plus complexes. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Par la suite elle sera au milieu des années 1960 développée par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham. Ils établiront le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il y a aussi la dynamique moléculaire, autre méthode de calcul basée sur les lois de Newton. Elle a permis d'étendre les calculs sur des systèmes de grande taille au-delà de plusieurs milliers d'atomes.

Avec l'émergence de toutes ces techniques, les recherches montrent un intérêt certain pour le concept d'ordre et notamment l'ordre géométrique dans la matière condensée *i.e.* la manière dont les atomes ou les molécules sont agencés les uns par rapport aux autres. Les performances atteintes par ces techniques expérimentales et numériques ont permis aux scientifiques de travailler sur des systèmes encore plus complexes.

## II. Les alliages métalliques

Un alliage métallique est défini comme une combinaison de plusieurs éléments chimiques dont les composants majoritaires sont des métaux. Ces alliages sont le parfait exemple de la complexité atteinte dans les matériaux que nous pouvons étudier dans le vaste domaine de la matière condensée. Par ailleurs la formation et les caractéristiques d'un alliage métallique permettent de contrôler et d'améliorer les propriétés du matériau pur d'origine. En cela les alliages complexes sont d'un intérêt certain pour augmenter les performances des matériaux. Ainsi les alliages métalliques qui ont une haute résistance mécanique sont intéressants pour des applications dans l'industrie aérospatiale. Ces alliages sont définis comme des phases solides contenant au minimum deux éléments métalliques distincts. À la différence des alliages métalliques classiques, leur structure cristallographique présente une phase unique, différente de celle des éléments purs le constituant, avec un ordre atomique. Les principes et les propriétés sont rapportés dans l'ouvrage de G. E. R. Schulze (1).

Il existe des alliages métalliques auxquels nous pouvons associer la notion de complexité, « CMA *Complex Metallic Alloys* ». Selon, K. Urban et M. Feuerbacher (2) la structure cristallographique des CMA diffère de celle des alliages conventionnels par :

- i. Le nombre conséquent d'atomes dans la cellule unitaire, de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers d'atomes par unité de maille.
- ii. La présence de clusters atomiques de haute symétrie du type icosaédriques ou décagonales.
- iii. L'existence d'un certain désordre par rapport à la structure idéale.

La grande maille unitaire : C'est le fait le plus remarquable que nous observons dans les CMA, quand nous les comparons à d'autres alliages métalliques. Il faut souligner le nombre d'atomes par maille unitaire. Ce nombre est important du fait de la taille de la maille unitaire, plusieurs dizaines d'angström. Au cours des dernières décennies beaucoup de structures de CMA ont été découvertes avec parfois jusqu'à plusieurs centaines d'atomes par maille unitaire. En 2009 un alliage métallique complexe avec plus de 23000 atomes dans la maille unitaire a été décrit par T. Weber et *al.* (3). En raison du grand nombre d'atomes, il est possible de trouver différentes sortes de désordre dans ces structures. Ce désordre est souvent lié à la position ou au taux d'occupation, c'est un effet de « *splitted* » des atomes sur les sites cristallographiques.

La structure en cluster : La description de la structure d'un CMA sur une échelle atomique est souvent très difficile du fait du nombre important d'atomes. Nous pouvons décrire la structure par une succession d'amas atomiques arrangés de manière périodiques dans la maille. Il y a trois types d'amas atomique ou 'groupe' qui sont connus. Ils permettent de décrire de nombreuses structures locales dans les CMA en permettant de reconstruire la structure à grande échelle. Ces structures en groupe sont les clusters de type G. Bergman (4), de type A. L. Mackay (5) et aussi de A. P. Tsai (6). Ils sont construits à base de polyèdres, comme des icosaèdres et/ou des dodécaèdres, lesquels sont imbriqués les uns dans les autres. Dans les figures suivantes, nous montrons la structure exacte de ces trois types d'arrangements atomiques que nous retrouvons dans les CMA (Figures : 1-1, 1-2 et 1-3). Dans les trois figures nous décrivons ces amas pour des assemblages binaires, dont les atomes A et B sont définis par un code couleur rouge et bleu.

À l'échelle atomique, la taille de ces groupes peut différer. Dans les quatre sous-groupes pour les clusters de Bergman de gauche à droite il y a : un icosaèdre (1<sup>er</sup> position), un dodécaèdre avec 20 atomes (2<sup>nd</sup> position), un icosaèdre avec 44 atomes (3<sup>ème</sup> position) et enfin un autre amas atomique avec 60 sites (4<sup>ème</sup> position). Les trois sous-groupes observés dans les clusters de Mackay sont : un icosaèdre avec 12 atomes (1<sup>er</sup> position), un icododécaèdre avec 12 atomes (2<sup>nd</sup> position) et enfin un icosidodécaèdre de 30 atomes, l'ensemble définissant un amas atomiques contenant 55 atomes et dont le diamètre est de 10 Å (7). Pour les clusters de type Tsai, la succession des formes géométriques par taille croissantes est similaire à la représentation de Bergman mais la dernière forme géométrique est proche de l'amas de Mackay. Et puis la géométrie la plus petite au centre est un tétraèdre.

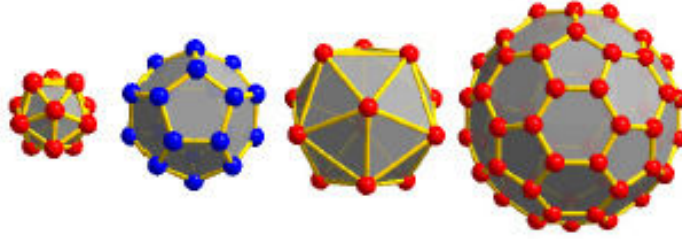


Figure 1-1 : Empilements atomiques successifs dans un cluster de type G. Bergman (4) pour la phase  $Mg_{32}Zn_{49}$ .

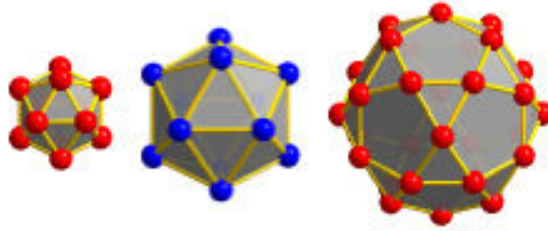


Figure 1-2 : Empilements atomiques successifs dans un cluster de type A. L. Mackay (5).

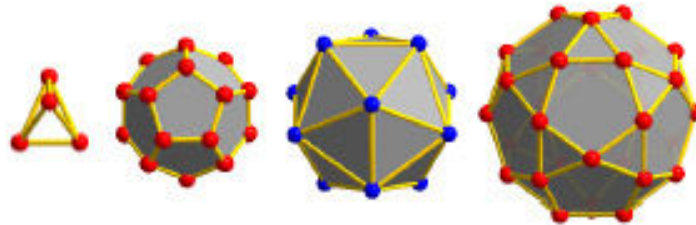


Figure 1-3 : Empilements atomiques successifs dans un cluster de type A. P. Tsai (6), pour la phase  $Cd_{5,7}Yb$ .

Le désordre inhérent : En raison des grandes mailles unitaires et du nombre important d'atomes, l'arrangement atomique est particulier. Car le désordre n'est pas nécessairement lié aux différents clusters, la complexité permet un certain degré de désordre. Par exemple pour les empilements atomiques de Tsai, le désordre du tétraèdre est important, car ce dernier peut avoir un grand nombre de configurations au regard des clusters à plus grande échelle. La configuration du désordre structurale résulte des orientations statistiquement variantes de la structure locale des clusters. Ce type de désordre peut aussi être créé dans l'imbrication des groupes de cluster, laquelle n'est pas parfaitement compatible. Par exemple quand la taille d'un cluster modifie les positions des atomes autour et par conséquent modifie la géométrie des clusters plus grands. Ces aspects sont notoires pour les propriétés dynamiques des atomes et des clusters.

Le désordre chimique ou de substitution est créé quand des éléments différents peuvent occuper des sites du réseau cristallographique partiellement. Ce phénomène est appelé l'occupation fractionnaire. S'il y a des contraintes géométriques, l'occupation de site partielle peut arriver. Dans ce cas la probabilité pour trouver un atome sur ce site du réseau est plus petite que 1.

Une structure présentant une grande maille et infini dans le cas des quasicristaux amènent à des études sur leurs propriétés physiques. Ces caractéristiques permettent de montrer une certaine singularité de ces derniers. Cela a motivé la communauté scientifique à chercher les clés pour comprendre le

comportement des structures aperiodiques. Dans la famille des CMAs, un grand nombre de composés présentent des compositions et des propriétés voisines des quasicristaux aperiodiques. Ces composés sont en général des phases dites *approximantes* des systèmes quasicristallins que l'on appelle parente. Bien qu'elles présentent une structure periodique, les phases approximantes ont des environnements atomiques locaux et des propriétés physiques proches de celles des phases quasicristallines. De plus, les clusters atomiques formant les quasicristaux sont aussi présents dans les phases approximantes. Ceci permet de comprendre pourquoi les phases approximantes sont essentielles pour mieux comprendre les propriétés des quasicristaux.

### III. Les Quasicristaux

L'un des composés les plus connus dans la grande famille des alliages complexes est sans aucun doute les quasicristaux du fait du prix Nobel de chimie décerné à Dan Shechtman en 2011. Ces cristaux aperiodiques ont été découverts par D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn en 1984 dans un alliage Al-Mn (86 % d'aluminium et 14 % de manganèse) (8). Les clichés de diffraction électronique obtenus sur cet échantillon présentaient des propriétés apparemment paradoxales. Les taches de diffraction étaient fines donc la signature d'un ordre à grande distance. Mais les diagrammes de diffraction présentaient aussi une symétrie d'ordre 5, incompatible avec un ordre à grande distance periodique. Cette découverte suggérait l'existence d'un nouveau type d'ordre et de structure à grande distance.

#### 1. Historique de la découverte des quasicristaux

La découverte en 1984 des quasicristaux est la réalisation entre autre de Dan Shechtman (8), chercheur israélien de l'institut de technologie, Technion (Haifa). Durant un séjour au NBS (aujourd'hui National Institute of Standards and Technology NIST) à Washington DC. D. Shechtman découvre dans un alliage, une phase ayant toutes les caractéristiques d'un cristal. Mais cette phase possède un spectre de diffraction révélant une symétrie icosaédrique et en particulier une direction cristallographique d'ordre cinq : celle-ci est incompatible avec la symétrie de translation (Figure 1-4). L'échantillon solide est un alliage d'aluminium et de manganèse obtenu en projetant un mélange liquide en fusion sur une roue métallique tournant à grande vitesse. Au contact de celle-ci, le métal liquide se solidifie très rapidement, environ 1 million de °C par seconde, cette opération s'appelle une trempe rapide, ainsi nous obtenons un ruban de quelques micromètres d'épaisseur.

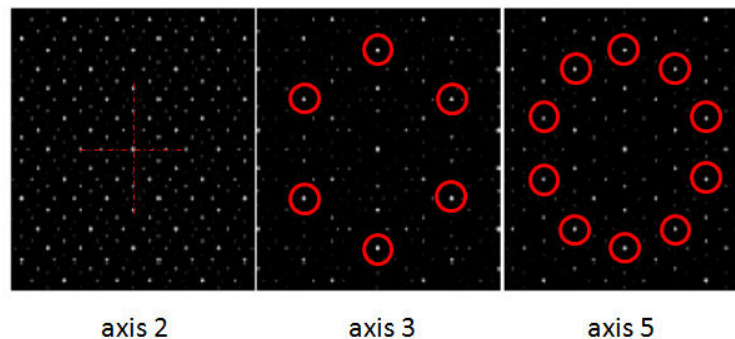


Figure 1-4 : Diagrammes de diffraction d'un quasicristal obtenue par microscopie électronique (8), selon les axes de symétrie 2, 3 et 5. Nous retrouvons un spectre discret avec une symétrie 5 qui indique un ordre à longue distance.

Au cours des deux années qui suivent, Dan Shechtman cherchera à expliquer, dans le cadre des éléments théoriques de l'époque, ses observations expérimentales. Il arrivera à la conclusion que cette phase solide est un édifice atomique nécessairement non periodique mais dont les atomes sont remarquablement ordonnés à longue distance. Dans la même période que la publication précisant la découverte de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn. Dov Levine et Paul Steinhardt (9) publient une première description algébrique de cet ordre géométrique nouveau, ce sont eux qui vont introduire le mot «*quasi-crystal*». Aujourd'hui, nous savons que les quasicristaux sont des systèmes

apériodiques. Ils sont parfaitement ordonnés à grande distance mais ils ne possèdent pas la symétrie de translation. Leurs spectres de diffraction comportent des pics de Bragg très fins (Figure 1-4). Cela révèle un ordre dans la structure. Ces pics de Bragg sont distribués dans l'espace réciproque avec des symétries (2, 3 et 5). Certaines de ces symétries sont des rotations interdites pour les cristaux classiques. Par exemple la symétrie d'ordre cinq laquelle est l'une des particularités des phases quasicristallines. Celle-là même que Dan Shechtman a observé pour la première fois sur un composé  $\text{AlPdMn}$ .

Les mesures des spectres de diffraction furent une première étape, suivies par le développement des règles de la cristallographie pour étudier ces nouvelles phases. La diffraction est une technique permettant à partir de ces clichés de retrouver la structure. Cette approche peut être utilisée pour déterminer la structure des phases quasicristallines. Les principes d'une cristallographie moderne ont été développés notamment par T. Janssen (10) et A. Yamamoto (11). Cette cristallographie moderne permet de rendre compte des symétries particulières du quasicristal en définissant des groupes d'espaces dans un ensemble dont la dimension est supérieure à la dimension réelle du système. Ainsi les pics de Bragg sont sur les nœuds d'un réseau à  $n$ -dimensions. Et la position de ces nœuds peut être écrite comme la combinaison linéaire de  $n$  vecteurs non linéaires.

L'alliage métastable initialement découvert par Dan Shechtman fut bientôt suivi d'une multitude de nouvelles phases lesquelles ont toutes été résolues avec la diffraction des rayons X et sur les concepts de la cristallographie moderne. Il y aura la phase décagonale pour l'alliage  $\text{Al-Mn}$  découverte par L. Bendersky (12). Puis des phases stables découvertes dans les systèmes  $\text{AlCuFe}$  et  $\text{AlPdMn}$  par le groupe de A.-P. Tsai et *al.* (13) (14). Aujourd'hui nous répertorions plus d'une centaine d'alliages métalliques, en grande majorité à base aluminium, formant des phases quasicristallines par simple refroidissement lent ou rapide à partir de bains de fusion d'une solution contenant les éléments ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ , *etc.*).

## 2. Structure des quasicristaux

Dès le début des années 90, des modèles atomiques ont été proposés pour décrire la structure atomique des quasicristaux. À présent certains modèles décrivant la structure atomique dans les quasicristaux ont atteint la précision des modèles de la cristallographie classique, comme pour la structure de  $\text{CdYb}$  publiée par H. Takakura et *al.* (15) (Figure 1-5). Mais ce n'est pas le cas pour  $\text{AlPdMn}$  et  $\text{AlCuFe}$ , dont la complexité des amas atomiques rend cette tâche encore difficile (Figure 1-6).

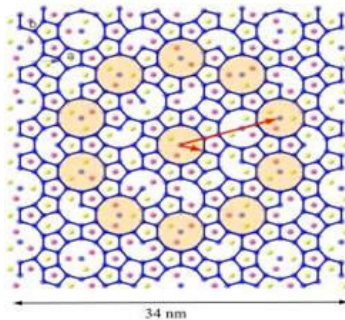


Figure 1-5 : Modèle atomique de la phase quasicristalline  $i\text{-CdYb}$  (15).

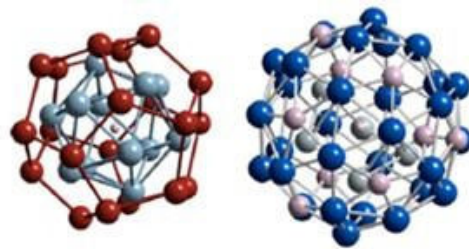
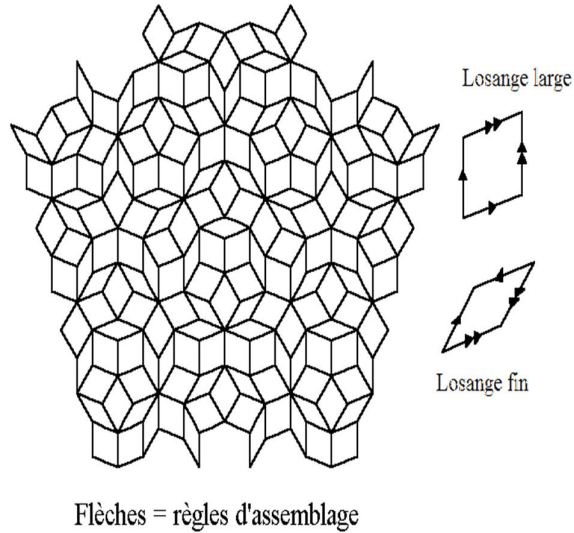


Figure 1-6 : Les amas atomiques avec 33 et 55 atomes observés dans  $\text{AlPdMn}$  et  $\text{AlCuFe}$  (16)

La description d'un quasicristal requiert la prise en compte d'un espace de dimension supérieure à 3. La structure 3D est obtenue par coupe du réseau de dimension supérieure, décoré. De manière alternative, on peut décrire le quasicristal par un pavage décoré. Bien que moins générale, cette méthode permet une description rapide du système quasicristallin. Le pavage et la géométrie locale sont choisis de façon bien précise suivant le système étudié. Le pavage incarne pour le quasicristal un rôle analogue à celui du réseau de translation pour un cristal classique. Dans un quasicristal nous attribuons un motif dans le pavage. Ce motif est appelé un amas atomique ou cluster, il permet de décrire la structure atomique localement du matériau. Ces amas s'imbriquent les uns les autres pour conduire à un assemblage quasicristallin compact.



Les premiers modèles utilisés pour décrire ces structures quasipériodiques se sont inspiré des pavages de Roger Penrose. Dans ces pavages, nous utilisons plusieurs types de briques élémentaires que nous appelons des tuiles (Figure 1-7). Ces tuiles sont placées les unes à côté des autres selon des règles d'assemblages précises *i.e.* en superposant leurs arêtes fléchées de façon identique. Ensuite il est possible de créer des pavages possédant un ordre à grande distance, mais localement des symétries interdites en cristallographie. Nous remarquons que la première propriété fondamentale est l'uniformité de l'ensemble. Lorsque nous observons le pavage de Penrose, l'ordre se traduit par le fait que les losanges ne peuvent avoir que 10 orientations possibles. À contrario, cette distance moyenne de répétition est constante et égale à la période du réseau pour les cristaux classiques. Pour un quasicristal cette règle ne s'applique plus. Nous pouvons par contre montrer que, le nombre de configurations différentes dans un cercle de rayon  $r$  est fini. Et tous les environnements locaux peuvent être classifiés autour d'un point du pavé. Ces propriétés permettent d'introduire le principe d'uniformité dans un quasicristal aperiodique. Le principe d'isomorphisme local dit que toute partie finie de l'un des pavages se retrouve dans l'autre partie. Si nous combinons les deux principes, alors nous admettons que deux pavages sont indiscernables sauf à l'infini.



*Figure 1-7 : Le pavage de Penrose avec les tuiles et les règles d'assemblage avec la simple où la double flèches (17).*

#### IV. Des quasicristaux aux phases approximantes

Précédemment, nous avons mentionné, la notion de super-espace à laquelle nous associons une coupe. Ces concepts mathématiques permettent la description des réseaux associés aux quasicristaux à l'aide d'un modèle mathématique. Le modèle de coupe permet d'engendrer tous les modèles quasipériodiques.

Tout d'abord nous définissons un sous-espace dit parallèle que nous notons  $E_{//}$ . La dénomination, d'hyperespace parallèle, est due au fait que ce sous-espace de dimension  $n$  représente l'espace physique de notre quasicristal. Dans le cas d'un réseau à une dimension, ce sous espace est parallèle au réseau physique réel du quasicristal. Par ailleurs nous définissons, un sous-espace complémentaire noté  $E_{\perp}$  et orthogonal à  $E_{//}$  dont la dimension est  $n-d$ . Ainsi nous sommes en mesure de construire un espace mathématique de notre réseau, en exemple, nous présentons un quasicristal 1D à l'aide d'un espace de dimension 2 (voir Equ. (1-1)).

$$E_n = E_{//} + E_{\perp} \quad (1-1)$$

Les premières descriptions mathématiques avec cette décomposition en deux sous espaces complémentaires de l'arrangement des atomes avec un pavage quasipériodique ont été données par T. Janssen et A. Janner (18) sur les structures incommensurables. Puis pour les quasicristaux ces notions ont été appliquées par N. J. De Bruijn *et al.* (19) et par P. Kramer et R. Neri (20). Sur les concepts de cette nouvelle description mathématique à l'aide d'un hyper-espace, une méthode a été développée sur la base des travaux de P. Bak (21) (22), et de P. M. De Wolf (23). Pour les quasicristaux ces concepts ont été repris dans les travaux d'A. Katz et M. Duneau (24) et puis P. A. Kalugin et A. Kitaev et L. S. Levitov (25). Cette technique mathématique est une simple coupe d'un espace de dimension supérieure

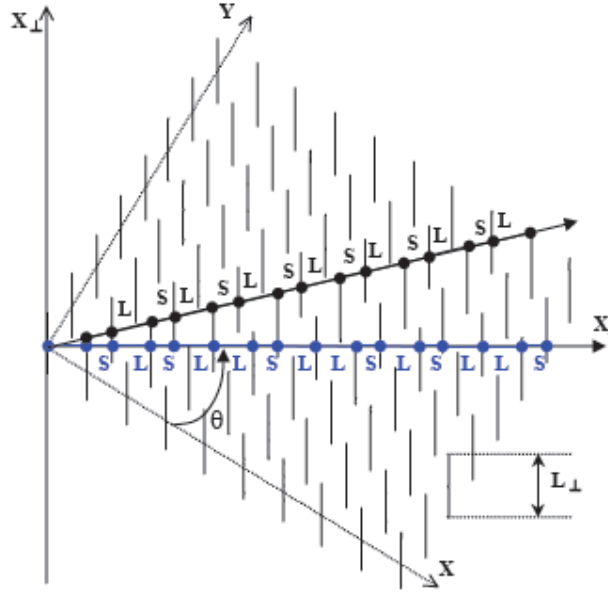


à la dimension du système physique, où chaque maille unitaire porte les copies d'une ou plusieurs fonctions fenêtres appelées les surfaces atomiques.

Dans le cas d'un système à 1 dimension, nous engendrons un ensemble de points quasipériodiques dans un espace à une dimension en copiant en chaque nœud d'un réseau à deux dimensions, un segment appelé surface atomique et parallèle à  $E_{\perp}$ . La collection des points d'intersections, suivant l'axe  $E_{\parallel}$ , forme une séquence quasipériodique, si le réseau à deux dimensions est orienté de façon irrationnelle.

### 1. Quasipériodicité 1D : la chaîne de Fibonacci

La méthode employée pour décrire un quasicristal nous amène à la construction d'un hyper-espace. L'exemple le plus simple pour illustrer cette notion d'hyperespace est la chaîne de Fibonacci. Elle décrit la structure d'un quasicristal en 1 dimension obtenue par la coupe à 1 dimension puis la projection d'un réseau périodique carré à 2 dimensions (Figure 1-8).



*Figure 1-8 : Chaîne de Fibonacci, quasicristal 1D, suivant  $X_{\parallel}$  (équivalent à  $E_{\parallel}$ ) et son approximant périodique suivant  $X_{\parallel a}$ . Nous montrons qu'à partir d'un réseau carré 2D noté (X, Y) avec des surfaces atomiques (trait verticaux), la coupe de ce réseau permet de générer l'approximant puis par projection la chaîne quasicristalline 1D (26).*

Le réseau carré (X, Y) est agencé au niveau de ses nœuds par des objets de taille finie étendus le long de l'espace perpendiculaire  $X_{\perp}$  (équivalent à  $E_{\perp}$ ). Ces objets sont ici des segments dont leurs longueurs sont identiques. Cette longueur est représentée par le symbole  $L_{\perp}$  et correspond à la projection de la maille unitaire sur  $E_{\perp}$ . L'intersection entre les objets  $L_{\perp}$  et l'espace physique  $X_{\parallel}$  permet de générer les positions atomiques dans l'espace physique. Bien que la chaîne de Fibonacci soit une séquence non périodique d'objet L et S, il existe une formule itérative permettant d'obtenir une représentation récursive à partir des segments L et S. Le nombre de segment dans chaque séquence est noté par le terme  $F_n$  (Tableau 1-1). Nous remarquons que les séquences sont obtenues par concaténation des deux précédentes (voir Equ. (1-2)).

$$F_{n+1} = F_n + F_{n-1} \quad (1-2)$$

Nous montrons que pour des valeurs de n très grandes, le ratio du nombre de segments S sur L (voir Equ. (1-3)) est égal au nombre d'or  $\tau$ . De même le résultat obtenu pour la limite du quotient des deux termes consécutifs de la suite de Fibonacci donne le nombre d'or (voir Equ. (1-4)).

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{\#L}{\#S} = \tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618033 \quad (1-3)$$

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{F_{n+1}}{F_n} = \tau \quad (1-4)$$

Il est possible d'évaluer d'une seconde manière, la périodicité de la séquence des segments L et S. Pour cela nous utilisons la valeur de l'angle  $\theta$ . Cet angle est défini entre l'espace physique  $X_{//}$  et l'espace de dimension supérieure (Figure 1-8). Cette valeur permet de déterminer l'ordre à longue portée pour l'arrangement atomique. Par exemple si la valeur de  $\cot(\theta)$  est rationnelle, l'arrangement final est périodique. Par contre si la valeur de  $\cot(\theta)$  est irrationnelle, l'arrangement final est aperiodique. La troisième possibilité proposée sur la valeur de  $\cot(\theta)$  montre que si le résultat est égal à  $1/\tau$  où  $\tau$  est le nombre d'or, alors l'arrangement final est la chaîne de Fibonacci (Tableau 1-1). Donc il s'agit d'une séquence quasipériodique de segments courts et de segments longs dont le ratio des longueurs est irrationnel. Dans cette dernière possibilité nous avons la condition  $(L/S) = \tau$  qui est vérifiée (voir Equ. (1-3)). Nous pouvons décrire cette condition suivant une suite telle que :  $\cot(\theta) = 1/\varepsilon$  où  $\varepsilon = (0/1, 1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, \text{etc.})$ . Avec  $\varepsilon$  que nous définissons comme un nombre rationnel convergeant vers le nombre d'or  $\tau$ , alors l'arrangement final est un approximant périodique du quasicristal à 1 dimension. La notion d'approximant est très importante pour étudier la structure des réseaux aperiodiques, car dans l'approximant la construction d'une maille finie se répétant périodiquement est possible.

Séquences	n	F <sub>n</sub>	Approximant
<b>S</b>	1	1	0/1
<b>L</b>	2	1	1/0
<b>LS</b>	3	2	1/1
<b>LSL</b>	4	3	2/1
<b>LSLLS</b>	5	5	3/2
<b>LSLLSLSL</b>	6	8	5/3
<b>LSLLSLSLLS</b>	7	13	...
<b>LSLLSLSLLSLSLSL</b>	8	21	...
<b>LSLLSLSLLSLSLSLSLSLS</b>	9	34	...
...	...	...	...

**Tableau 1-1 :** Séquençage des objets (L et S) illustrant la suite de Fibonacci, F<sub>n</sub>. Nous donnons aussi le degré de l'approximant déduit de la séquence L et S.

En conclusion, la chaîne de Fibonacci est obtenue par la projection d'un réseau périodique issu d'un super espace à 2 dimensions sur un réseau à 1 dimension. Elle permet d'illustrer par la pensée, ce que signifie une projection depuis un hyperspace. Ce concept d'hyperspace est étendu à des structures quasicristallines plus compliquées en 3 dimensions dans l'ouvrage de T. Janssen, G. Chappuis et M. de Boissieu « *Aperiodic crystals from modulated phases to quasicrystals, chapitre 2* » (27). D'ailleurs la chaîne de Fibonacci et sa description dans un hyperspace montre bien l'influence de la complexité associée à la structure laquelle sera également observée sur les propriétés de dynamique de réseau, comme cela a été montré par M. Engel et al. (28).

## 2. Les phases approximantes

Dans la littérature, il y a de nombreuses études sur les quasicristaux et souvent sur ces sujets ils sont associés à des structures cristallines que nous appelons approximants. La raison est que les quasicristaux et les approximants sont très proches en ce qui concerne leurs structures mais également leurs propriétés. Les approximants sont des structures périodiques, qui peuvent aussi être définies par une description dans un espace de dimension supérieur d'un réseau quasipériodique. Leur maille unitaire est bien répertoriée et finie. De plus il dispose d'un arrangement atomique local semblable aux quasicristaux réels.

Pour un certain nombre de quasicristaux, il existe des phases cristallines qui leur ressemblent, ce sont des phases approximantes, A. I. Goldman et *al.* (29). Ces phases quasicristallines sont connectées à un approximant périodique formé par un pavage quasipériodique dans l'hyperespace. Pour ces approximants rationnels, nous pouvons attribuer un nombre irrationnel, qui est caractéristique de l'arrangement quasipériodique du système. Pour les quasicristaux décagonaux et icosaédriques, ce nombre irrationnel est le nombre d'or. Ces nouvelles structures sont généralement définies par rapport à la structure quasicristalline de référence à laquelle, ils montrent des similitudes. C'est pour cela que nous définissons une dénomination telle que  $1/1$ ,  $2/1$ , *etc.* pour définir les approximants.

Les phases approximantes sont indexées par le nombre irrationnel correspondant et en principe, nous devrions nous attendre à une hiérarchie de ces phases approximantes disposant de maille unitaire croissantes (29) (30). Dans le cas où nous considérons le pavage quasipériodique comme incorporé dans une maille périodique, alors il est possible de construire systématiquement des approximants. Les recherches les plus théoriques sur les quasicristaux abondent dans ce sens, *i.e.* qu'il est possible d'approcher la structure quasipériodique en utilisant des structures périodiques disposant de cellules unitaires croissantes et finies. En pratique, seulement les tous premiers membres de cette hiérarchie des approximants ont été observés expérimentalement. Il pourrait être difficile de distinguer les plus grands approximants des vrais quasicristaux. En fait, cette distinction cesse de signifier quelque chose au-delà d'un certain degré d'approximation, *i.e.* quand la cellule unitaire atteint la taille des domaines de phase de l'échantillon. À proprement parler, des échantillons quasicristallins expérimentaux ne peuvent jamais être les réalisations de pavages quasipériodiques idéaux simplement en raison du fait de leur dimension finie. Nous montrerons dans la suite une comparaison très intéressante entre les structures des phases quasicristallines et des approximants associés.

Il y a de très intéressantes références de C. H. Henley et V. Elser sur l'alliage Al-Mn (31), puis P. Guyot et M. Audier sur le modèle de Al-Mn (32) et enfin A. Goldman et K. K. Kelton (29), sur les approximants. Ces publications ont donné plusieurs raisons d'étudier les approximants. Nous avons relevé les trois principales raisons :

- i. Les approximants cristallins disposent d'une composition atomique proche de celle des phases quasicristallines.
- ii. L'approximant fournit un point de départ bien défini pour étudier et construire des modèles sur la structure atomique locale des quasicristaux.
- iii. Ces deux phases quasicristallines et approximantes révèlent des propriétés physiques semblables.

Auparavant, nous avons déjà discuté de la concordance structurale entre la phase quasicristalline et son approximant. Il est intéressant de remarquer l'intérêt soulevé dans le troisième point sur les propriétés similaires des deux phases. Les propriétés de l'approximant peuvent être plus faciles à comprendre et à étudier théoriquement. Tous les points mentionnés ci-dessus sont évidemment liés à la similitude de la composition mais également sur les arrangements atomiques locaux. Ainsi il est sensé d'observer des similitudes dans les propriétés physiques.

Enfin nous soulignons que les approximants sont des structures importantes pour étudier la formation et la stabilité des quasicristaux. Ils sont étudiés avec les outils développés pour des structures périodiques, pour décrire la structure des bandes électroniques et les spectres des phonons. Cette remarque est très importante, car dans ma thèse, nous allons beaucoup nous appuyer sur les études à propos des approximants pour comprendre les effets de l'arrangement quasipériodique sur les propriétés macroscopiques de ces approximants et par déduction pour les quasicristaux.

## V. Les approximants binaire Al-Co de la phase décagonale

À partir des premiers quasicristaux montrant une symétrie du groupe d'espace icosaédrique découvert par Dan Shechtman et *al.* (8), nous avons appris beaucoup sur leurs structures. Nous savons que la direction quasipériodique est suivant l'axe icosaédrique et la périodicité est portée le long de la direction identifiée par L. Bendersky (12) dans le système par la transition-métal Al-Mn. Mais les quasicristaux décagonaux de type Al-Mn étaient métastables. Par la suite il a été découvert d'autres systèmes avec une structure quasicristalline décagonale et certains d'entre eux sont très intéressants. Il s'agit des composés ternaires comme d-AlCuCo et d-AlNiCo (13) (33). Ces phases sont stables à température ambiante. La raison de cette stabilité est la haute qualité structurale, d'ailleurs c'est pour cela que ces deux alliages ont été largement examinés. Par conséquent de nombreuses études ont portées sur les aspects structurels de ces échantillons (34) (35).

Par ailleurs, il existe de nombreuses phases différentes de ces composés. S. Ritsch et *al.* (35) dénombrent huit différentes phases issues de ces composés. Les phases décagonales les plus stables existent seulement à hautes températures, *i.e.* dans la gamme de température de 700 K à 1100 K. Ensuite la plus grande région de stabilité quasicristalline existe avec une composition proche de la composition  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ . Les structures de base d-AlCuCo et d-AlNiCo sont, selon la microscopie électronique haute résolution (HREM), basés sur les mêmes types de clusters avec des diamètres de 20 Å. Cependant, il demeure une différence dans l'empilement de ces clusters. Tandis que dans d-AlCuCo, les clusters ne se chevauchent pas, dans d-AlNiCo l'existence de deux distances interatomiques distinctes mène à un chevauchement des clusters.

Sur la base des informations expérimentales de diffraction, un certain nombre de modèles structurels ont été proposés pour décrire les alliages d-AlCuCo(Ni). W. Steurer et K. H. Kuo (34) ainsi que K. Hiraga, J. J. Lincoln et W. Sun (36) ont développé des modèles avec des clusters dont les diamètres sont de l'ordre de 20 Å. Tous ces modèles structurels sont presque identiques. Cependant, ces premiers modèles n'ont pas pu représenter les caractéristiques dans la superstructure notamment pour la phase d-AlNiCo (37). Le modèle qui aura retenu notre attention concerne l'étude de W. Steurer et *al.* (34). Leur modèle est basé sur une description par un empilement périodique de plan aperiodique comme une structure cristalline et suivant la direction (axe z) mais quasipériodique dans les plans perpendiculaires à cette direction et labélisés tels que [00001]. D'une part nous avons un empilement de couche et d'autre part nous avons une représentation locale sous forme de clusters. Ces derniers sont similaires à ce que nous pouvons retrouver dans les phases cristallines du type  $\text{Al}_4\text{TM}$ .

Les classes de composés dans la famille des CMAs sur laquelle nous allons poursuivre notre étude sont les composés du type  $\text{Al}_4\text{TM}$  (TM est un métal de transition) et les familles des composés intermétalliques  $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ . La structure de ce type de composés peut être vue comme un empilement périodique de plans pseudo-quasipériodiques dans la maille unitaire. Ainsi la structure montre une périodicité dans une direction et un caractère aperiodique dans les deux autres directions à l'échelle de la maille unitaire. En principe, l'anisotropie de la structure doit sembler-t-il être à l'origine des propriétés physiques anisotropes observées dans les approximants. L'empilement périodique des plans quasipériodiques dans la structure est une propriété commune des composés  $\text{Al}_4\text{TM}$  et des familles  $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ . Il demeure néanmoins des différences notamment dans la taille de la maille unitaire et sur le nombre de couches atomiques dans la maille unitaire.

Nous distinguons quatre principales phases dans la classe Al-TM (Figure 1-9). Il s'agit des phases B2-AlCo,  $\text{Al}_5\text{Co}_2$ ,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  ainsi que les phases orthorhombique et monoclinique de l'alliage binaire  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ . La phase B2-AlCo (38) est considérée comme un alliage simple qui cristallise dans le système cubique (structure comme CsCl, 2 atomes par maille élémentaire). Les systèmes  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  (39) (monoclinique, 22 atomes par maille élémentaire),  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  (40) (41) (hexagonale, 28 atomes par maille élémentaire) et o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  (39) (orthorhombique, 102 atomes par maille élémentaire) et enfin m- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  (43) (monoclinique, 32 atomes) présentent des empilements de clusters, ce qui est typique des alliages métalliques complexes. Il est important de remarquer que tous ces alliages contiennent un grand nombre d'atomes par maille élémentaire.

Ces phases binaires existent sur un domaine très étroit de fractions des éléments Al et Co. Cette remarque et la complexité du diagramme de phase expliquent la difficulté rencontrée par les

cristallographes dans la croissance des monocristaux. D'ailleurs nous voyons que pour le composé o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, il y a environ 24% de Co et 66% pour Al. Et pour le composé m-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, il y a 24.5% de Co et par déduction 65.5% pour Al. De surcroit les paramètres environnementaux (températures, pression, concentrations, *etc.*) doivent être sous un contrôle très rigoureux. La croissance du monocristal Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>, par exemple, nécessite un contrôle de la température, car il existe seulement dans une fenêtre d'environ 50 °C pour passer de la phase liquide à la phase de formation de cet alliage. Les phases Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> et Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> et Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> sont formées par des réactions péritectiques. Il est important de mentionner que le solide dont la composition correspond à une phase péritectique peut généralement ne pas être obtenu par simple refroidissement d'un liquide avec la même composition.

Les structures des composés Al-Co ont été résolues par la diffraction des X, comme Al<sub>3</sub>Co par A. J. Bradley et G. C. Seager (44). La formation puis la caractérisation de la phase péritectique du composé Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> a été proposée par T. Gödecke et *al.* (45).

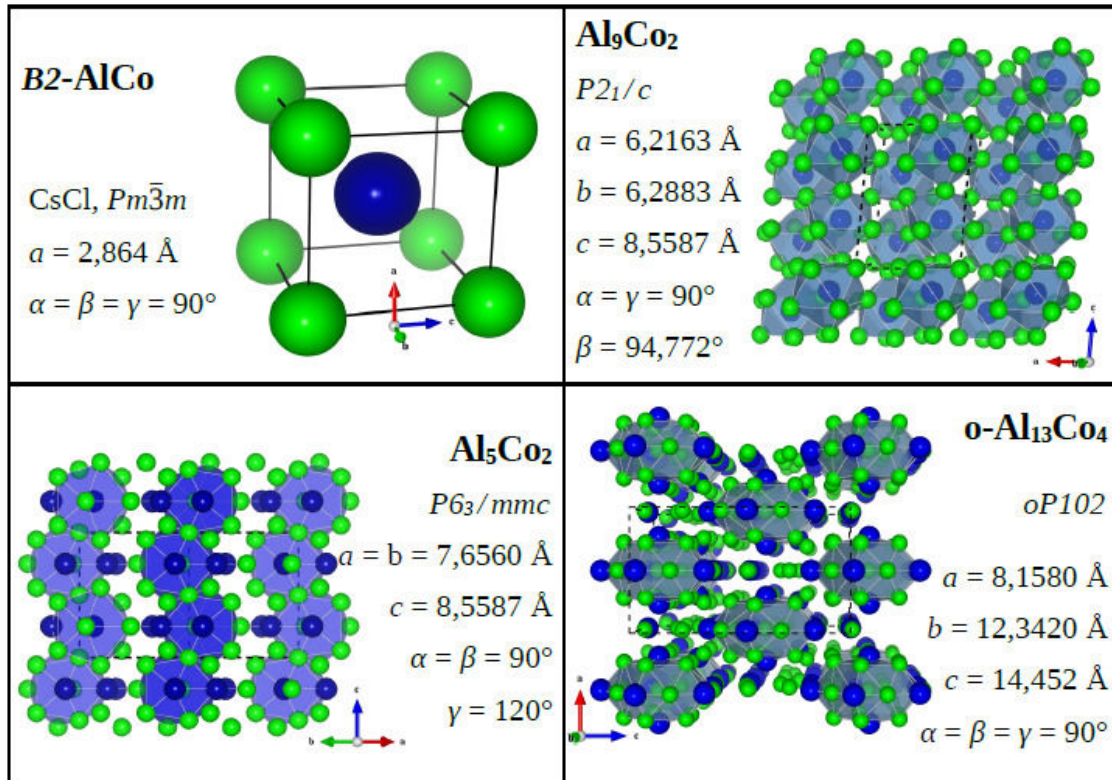


Figure 1-9 : Présentation des approximants Al-Co, dont la complexité augmente dans cet ordre avec B2-AlCo, Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>, Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> et enfin o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> (46). Nous présentons les principales caractéristiques cristallographiques de la maille pour chaque système.

Dans ma thèse nous présenterons les résultats sur les propriétés physiques et la dynamique de quelques alliages intermétalliques complexes. Nous allons notamment nous intéresser aux matériaux dans la famille Al<sub>4</sub>TM et Al<sub>13</sub>TM<sub>4</sub>. Les études de ces matériaux vont nous permettre de prendre en compte les enjeux de la complexité structurale de ces matériaux et l'influence apportée sur les propriétés macroscopiques et notamment sur la dynamique de réseau. D'ailleurs les études porteront sur la comparaison et l'augmentation de la complexité structurale comprenant deux et quatre couches atomiques dans la maille unitaire.

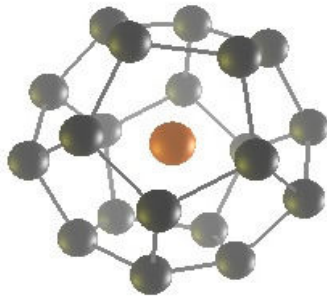
Le premier échantillon est le composé Al<sub>76</sub>Co<sub>22</sub>Ni<sub>2</sub> (47) (48), connu sous l'appellation de la phase Y-AlNiCo. La maille est monoclinique. C'est un approximant de la phase quasicristalline, d-AlNiCo, avec deux couches atomiques quasipériodiques dans une unité périodique de 4 Å le long de l'axe *b*. Il dispose d'une maille unitaire relativement petite avec 32 atomes. Le deuxième est la phase orthorhombique notée o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> (49). Ce composé appartient aussi à la classe d'approximant Al<sub>13</sub>TM<sub>4</sub>.

Il y a quatre couches atomiques suivant une unité de la maille unitaire sur une distance de 8 Å le long de la direction d'empilement périodique des plans quasipériodiques. La maille unitaire contient 102 atomes.

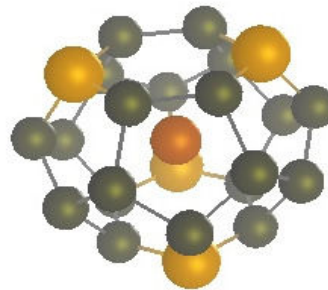
## VI. Les clathrates

Dans la famille des alliages métalliques complexes il existe une autre classe de composé très particulière et que nous avons étudiée dans ma thèse, il s'agit des clathrates. Ils peuvent être caractérisés comme des structures avec des éléments hôtes composant une cage, où des atomes invités sont pris au piège. Le premier rapport sur un système de clathrate date de 1811. Il a été rédigé par H. Davy (50). Il a découvert un système de clathrate hydraté formé par le chlore et des molécules d'eau. La structure de ces systèmes a été résolue avec des données de diffraction par L. Pauling (51) en 1935. Depuis différentes structures de clathrates ont été trouvées. Pour lister ces différentes structures il a été développé une classification avec les lettres romaines de I à VII. Ces classes diffèrent dans les caractéristiques des sites cristallographiques des atomes composant la structure hôte. Les clathrates ont été aussi trouvés dans des composés inorganiques. Ces clathrates ont été classifiés dans une liste comportant 14 sous-groupes. Avec deux groupes de cette liste, les types I et II, il est possible de classer la grande majorité des clathrates.

C'est en 1965 que J. S. Kasper et *al.* (52) ont découvert les clathrates de type I et II dans les systèmes de sodium et de silicium. Par la suite C. Cros et *al.* (53) ont noté que les clathrates sont intéressants parce qu'ils montrent souvent un comportement de semi-conducteurs. Hélas, à ce moment-là il n'a pas été compris l'application potentielle des clathrates comme matériaux thermoélectriques. Et cette remarque fut vraie pendant longtemps. C'est en 1998 que G. S. Nolas *al.* (54), utilisant le concept de "*Phonon Glass – Electron Crystal*" développé par G. A. Slack et D. M. Rowe (55) propose une application pertinente des clathrates comme matériaux thermoélectriques. Cela a marqué le début de la popularité des clathrates dans le domaine de la thermoélectricité, cette thématique est encore d'actualité.



*Figure 1-10 : Petite cage composée d'atome Ge (gris) avec l'atome de Ba (bronze) au centre. Il s'agit de la cage du type dodécaèdre.*



*Figure 1-11 : Grande cage avec l'atome Ge (gris) et Au (jaune) et un atome de Ba (bronze). Il s'agit d'une cage du type tétradécaèdre.*

Dans ma thèse, nous avons travaillé sur un clathrate d'or du groupe I. Dans ce composé, la structure hôte est composée des atomes de Germanium et d'or. L'élément invité est le Barium. Nous avons représenté dans les figures ci-dessus les cages caractéristiques dans ce clathrate. Nos investigations ont porté sur la dynamique de réseau *i.e.* aux vibrations des atomes dans la structure. Cette dynamique atomique définit la propagation de la chaleur dans la structure et par déduction les performances du composé pour la thermoélectricité.

## VII. Croissance des alliages métalliques complexes

La croissance des alliages complexes a été et l'est encore d'une importance capitale pour les études de la structure et la caractérisation des propriétés physiques des composés.

En 1984, les premiers quasicristaux ont été observés dans les phases métastables de la famille Al-Mn (8). Ces quasicristaux étaient obtenus par la technique de trempe rapide depuis l'état liquide, avec



une vitesse de refroidissement de plusieurs millions de Kelvin par seconde. Cependant, cette technique ne permet pas l'obtention de monocristaux quasicristallins de grande taille. Ce n'est qu'à partir de 1988 que des échantillons monocristallins pour des quasicristaux sont disponibles avec les quasicristaux du type  $\text{AlPdMn}$  et  $\text{AlCuFe}$ .

Ces nouvelles phases quasicristallines ont été obtenues par des techniques standard de croissance de monocristaux. Il y a deux techniques majeures. Tout d'abord la technique de Bridgman (56) dans laquelle nous appliquons un contact permanent d'une interface solide-liquide. Ensuite nous déplaçons cette interface par rapport à la paroi du creuset plus froide (Figure 1-12-a). Il y a aussi la technique de tirage de Czochralski (57) (58) (Figure 1-12-b). Elle consiste à cristalliser le matériau à partir d'une phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un support au bout duquel nous allons faire germer un monocristal. Les lingots quasicristallins ainsi obtenus présentent une très bonne qualité structurale et peuvent atteindre une taille de plusieurs centimètres, soit un volume de  $1.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$  pour le quasicristal  $\text{AlPdMn}$  en phase icosaédrique (59).

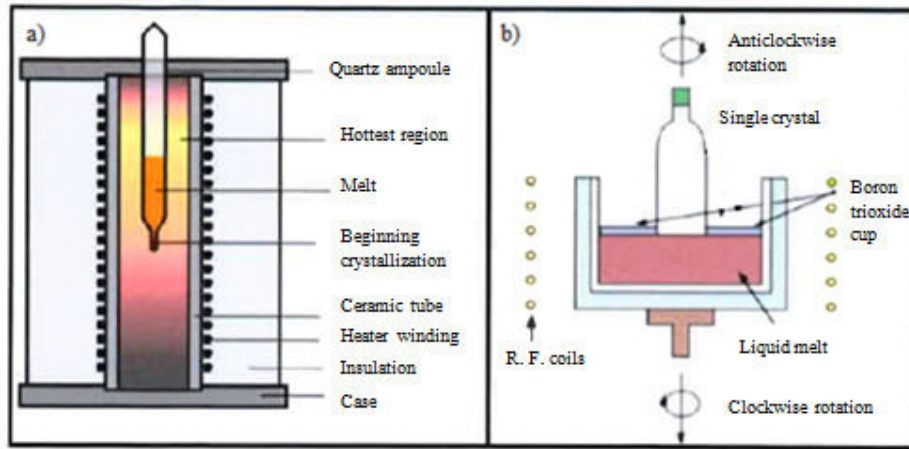


Figure 1-12 : Présentation des deux techniques utilisées pour la croissance de nos monocristaux : a) technique de Bridgman, pour le clathrate d'or (57), b) technique de Czochralski pour les approximants (58).

Ces deux méthodes sont aussi utilisées pour les clathrates, mais il y a aussi d'autres procédés :

- i. Il y a la méthode conventionnelle par « *shake and Bake* », *i.e.* simplement par un mélange d'éléments chimiques en respectant la stœchiométrie de ces éléments, en référence la préparation de l'échantillon  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (60).
- ii. La croissance sous flux, laquelle a permis l'amélioration de la taille et de la qualité des cristaux. La première série d'études à utiliser la méthode sous flux a porté sur des composés présentant du gallium pour la synthèse du composé  $\text{M}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (60).
- iii. Le raffinement par zone est une autre méthode très utilisée pour produire des échantillons lesquels seront ensuite analysés par spectroscopie pour révéler les impuretés (61).

L'utilisation de la méthode de Czochralski est essentiellement utilisée pour préparer un cristal. Elle est bien appropriée pour faire de grands monocristaux lesquels sont étudiés ensuite par les expériences de diffusion inélastiques des neutrons et des rayons X. C'est notamment par cette méthode que les échantillons des phases approximants  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$  et de la phase  $\text{Y-AlNiCo}$  ont été produits par l'équipe de Peter Gille à Munich (62). Le clathrate que nous avons étudié dans ma thèse a été tiré avec la méthode de Bridgman par le groupe de Juri Grin à Dresden (63).

## VIII. Les propriétés générales des alliages métalliques complexes

La famille des composés métalliques complexes est une classe spécifique de matériaux présentant une structure atomique insolite. Elle suscite aussi un grand intérêt de la part de la communauté scientifique car ces composés possèdent des propriétés physiques très différentes des alliages classiques.

Ces nouveaux alliages ont un potentiel prometteur pour des applications technologiques dans de nombreux secteurs industriels. Les propriétés mécaniques de surfaces des CMAs présentent une grande dureté et de bonnes propriétés de frictions, *i.e.* que le coefficient de frottement est faible (64). Ensuite la réactivité chimique des CMAs présente une bonne résistance à l'oxydation. Ils sont également très intéressants en tant que catalyseurs (réaction de semi-hydrogénation de l'acétylène) (65) (66) (67). Nous pouvons citer aussi leur utilisation comme absorbants solaires sélectifs (68) où l'exploitation des quasicristaux riches en titane comme des matériels de stockage de l'hydrogène (69). Enfin le caractère isolant d'un point de vue thermique est également une propriété très recherchée notamment lorsque celle-ci est combinée avec leur comportement électronique, donc pour une application dans la thermoélectricité.

Dans la suite nous allons explorer les attraits des alliages métalliques complexes. Nous présenterons leurs implications dans les technologies et ce, dans différents domaines. Notamment, leurs propriétés électroniques et thermiques qui nous intéressent tout particulièrement.

### 1. Propriétés électriques

La plupart des alliages métalliques complexes à base d'aluminium sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery (70). D'abord parce que ces phases présentent un minimum local proche du niveau de Fermi (EF) dans leur densité des états électroniques (71). Ce minimum est appelé, *pseudo-gap*. Il est l'un des points d'observations dans le comportement électronique expliquant l'origine de la stabilité des CMAs (70) (71) (72). Le pseudo-gap est le résultat de l'interaction aux limites de la sphère de Fermi avec la zone de Brillouin et aussi de l'hybridation des orbitales *sp-d* (70) (72). La diminution importante de la densité électronique au niveau de Fermi est à l'origine d'un certain nombre de propriétés des CMAs notamment électronique. D'ailleurs de ce point de vue, les CMAs présentent des caractéristiques plus proches des semi-conducteurs que des métaux.

Ainsi les quasicristaux présentent des résistivités exceptionnellement élevées atteignant  $10^6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  comme Al-Pd-Re (73). Ensuite une très forte dépendance à la température, sur les mesures de la résistivité, a été observée. Par exemple la résistivité à 0.3 K est 200 à 300 fois plus élevée que la résistivité mesurée à température ambiante. En comparaison, ce rapport est de 1.2 pour les matériaux amorphes et il est inversé pour les matériaux cristallins simples. Ce comportement est également observé pour les approximants de ces alliages quasicristallins. La résistivité des CMAs dépend aussi de la complexité de la structure atomistique. Ainsi la résistivité est 10 à 100 fois plus importante d'une structure à une autre selon la pureté de la structure (74).

En résumé les CMAs montrent des propriétés de résistivités très intéressantes :

- i. La résistivité mesurée à température ambiante est généralement bien plus élevée dans les CMAs que celle observée dans les métaux purs ou les alliages simples. Par exemple pour les quasicristaux AlCuFe, la résistivité est de l'ordre de  $7000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  alors que pour l'aluminium pur, elle n'est que de  $2.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  (75).
- ii. La résistivité des CMAs augmente lorsque la qualité structurale augmente, contrairement à ce qui est observé dans le cas des métaux.
- iii. Une augmentation de la température implique une diminution de la résistivité dans le cas des CMAs (76). Cette dernière remarque est valable aussi à très basse température (de 20 mK à 1 K) où les mesures de résistivité confirment que le quasicristal Al-Pd-Re est essentiellement isolant à ces températures (73).



## 2. Propriétés thermiques

Dans les CMA, la diffusivité thermique, notée  $D$ , est faible et proche de celle des matériaux amorphes ( $D = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Elle reste supérieure à celle des polymères (de l'ordre de  $4 \times 10^{-8}$  à  $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Mais elle se situe en dessous de la valeur de l'alumine ( $D = 3$  à  $7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et reste largement inférieure à celle des alliages à base d'aluminium ( $D = 5 \times 10^{-5}$  à  $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Une étude qui donna un brevet (77) fait état d'une faible diffusivité pour des alliages quasicristallins, ou plutôt d'un mélange de phases quasicristallines et de phases approximantes. La diffusivité thermique de cet alliage à température ambiante est inférieure à  $2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . En plus la diffusivité thermique de ce mélange ne dépasse pas trois fois cette valeur limite entre  $650^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ .

Ce brevet cite aussi dans le cas d'un autre alliage quasicristallin d'AlCuFe-Cr que la diffusivité thermique est égale à  $0.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à température ambiante. Ces deux valeurs sont à référencer à celle du composé de zircone yttrée dont la diffusivité thermique est égale à  $0.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  et lequel dispose aussi d'un coefficient de dilatation élevée. D'ailleurs la zircone yttrée est considérée comme une référence en matière de barrière thermique dans l'industrie. Ce composé est très utilisé dans l'aéronautique. Dans le tableau ci-dessous, nous donnons la valeur de la diffusivité thermique et nous la comparons pour divers alliages à température ambiante :

Alliages	État structural	Diffusivité thermique ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
Al (métal)	cristal	90
Al <sub>2</sub> Cu	cristal	19.5
Al <sub>3</sub> Ti	cristal	17.4
Al <sub>13</sub> Si <sub>4</sub> Cr <sub>4</sub>	cristal	7.4
acier inoxydable	cristal	5
Al <sub>6</sub> Mn	approximant	4.9
Al <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> Si	approximant	2.9
Al <sub>70</sub> Cu <sub>9</sub> Fe <sub>10.5</sub> Cr <sub>10.5</sub>	approximant	0.75
AlCuFe AlPdMn	phases icosaédriques	0.45

Tableau 1-2 : Valeurs de diffusivité thermique obtenues pour différents alliages cristallins et quasicristallins (78) (79).

Dans le tableau (1-2), la valeur de la diffusivité thermique des phases quasicristallines est nettement plus faible, d'un facteur 10 par rapport aux phases cristallines. Encore une fois, nous observons qu'entre ces deux familles se situent les approximants. Les approximants ont des valeurs de diffusivité plus proches des phases icosaédriques.

Delà la question sur la conductivité thermique dans les CMA se pose. La conductivité thermique de l'alliage AlCuFe est de  $1.1 \text{ W/m.K}$  à température ambiante. D'ailleurs elle est 200 fois plus faible que pour l'aluminium pur, soit  $237 \text{ W/m.K}$  à  $300 \text{ K}$ . Il est courant de mesurer des valeurs de conductivité thermique faible et de l'ordre de  $1 \text{ W/m.K}$  dans les CMA. Les clathrates que nous avons introduit, sont les parfaits exemple d'alliages métalliques complexes présentant une faible conductivité thermique, autour de  $1$  à  $5 \text{ W/m.K}$ , en référence au clathrate Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> dans la figure (1-13). Les processus permettant de telles propriétés sont encore mal compris. Nous pensons que nos travaux sur la dynamique de réseau dans les CMA permettront de mieux définir les concepts à la base de ces propriétés de transport.

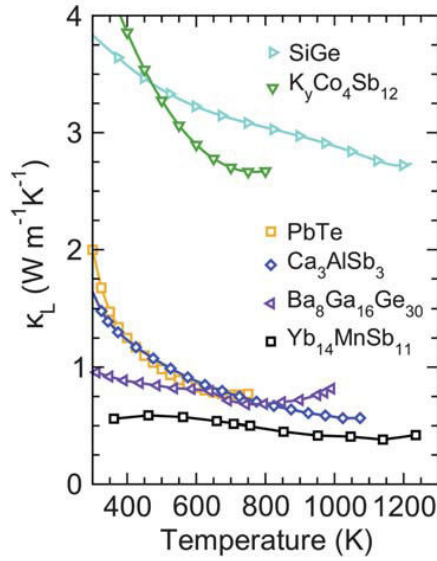


Figure 1-13 : Comparaison de la conductivité thermique sur plusieurs matériaux thermoélectriques. Les matériaux comme le clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  présentent une faible conductivité thermique et peu dépendante avec la température comme pour notre clathrate d'or que nous étudierons (80).

## IX. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les alliages métalliques complexes. Ces matériaux sont très intéressants à étudier. D'une part leurs structures ont un arrangement atomique complexe (clusters, périodicité, aperiodiques). D'autre part ils présentent des propriétés de transport intéressantes. La faible conductivité thermique est celle que nous étudierons principalement.

Les quasicristaux et les approximants présentent un ordre à longue distance et des amas atomiques denses localement, formant les clusters. Les approximants que nous allons étudier présentent des propriétés macroscopiques similaires et des configurations atomiques parentes des quasicristaux. Le rôle de la structure et de l'arrangement quasipériodique observé dans les approximants sur les propriétés de transport est l'un des objectifs de nos études.

Nous avons introduit les clathrates. Ces matériaux présentent un fort potentiel dans le domaine de la thermoélectricité. Une faible conductivité thermique est une propriété recherchée pour la thermoélectricité. La structure de type cage de ces matériaux joue sûrement un rôle sur les propriétés de transport. Nos investigations sur les clathrates porteront sur l'étude des processus menant à une faible conductivité thermique mesurée.

Nous avons présenté les méthodes de croissance de ces alliages, car nous avons fait des expériences sur ces matériaux. Ces investigations n'auraient pas été possibles sans la croissance de monocristaux, par les techniques de Bridgman et Czochralski.

Dans ce manuscrit, nous voulons définir la relation entre la structure des CMAs avec la conductivité thermique. La dynamique de réseau et les phonons sont des notions nécessaires pour étudier les phénomènes de transport dans les systèmes. Ces notions seront abordées dans le chapitre suivant.

## I. Bibliographie

1. **Schulze, G. E. R.** *Metallphysik*. s.l. : Springer, 1967.
2. **K. Urban, M. Feuerbacher.** Structural complex alloy phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, Vols. pp. 334-335.
3. **T. Weber, J. Dshemuchadse, M. Kobas, M. Conrad, B. Harbrecht, W. Steurer.** Large, larger, largest a family of cluster based tantalum cooper aluminides with giant unit cells. *Acta Crystallographica Section B*. 2009, Vol. 65, pp. 308-317.
4. **G. Bergman, J. L. Waugh, L. Pauling.** The crystal structure of the metallic phase  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ . *Acta Crystallographica*. 1957, Vol. 10(4), pp. 254-259.
5. **A. L. Mackay.** A dense non-crystallographic packing of equal spheres. 1957, Vol. 15, pp. 916-918.
6. **A. P. Tsai, J. Guo, E. Abe.** Alloys - A stable binary quasicrysta. *Nature*. 2000, Vol. 408, 6812, pp. 537-538.
7. **Engel, M.** *Dynamic and defect of complex Crystals and quasicrystals: Perspectives from simple model systems*,. s.l. : PhD thesis Universität Stuttgart, 2008.
8. **D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn.** Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Letters, Physical Review*. 1984, Vol. 53(20), pp. 1951-1955.
9. **D. Levine, P. J. Steinhardt.** Quasicrystals: a new class of ordered structures. *Physical Review Letters*. 1984, Vol. 53(26), 2477.
10. **Janssen, T.** Crystallography of quasi-crystals . *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 1986, Vol. 42(4), pp. 261-271.
11. **Yamamoto, A.** Crystallography of quasiperiodic crystals. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 1996, Vol. 52(4), pp. 509-560.
12. **Bendersky, L.** Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. [ed.] Physical review letters. *Physical Review Letter*. 1985, Vol. 55(14), 1461.
13. **A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto.** Stable decagonal AlCoNi and AlCoCu quasicrystals. *Mater. Trans. JIM*. 1989, Vol. 30(7), pp. 463-473.
14. **A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama, T. Masumoto.** Stable Icosahedral AlPdMn and Al-Pd-Re Alloys. *Mater. Trans. JIM*. 1990, Vol. 31, pp. 98-103.
15. **H. Takakura, J. Guo, A. P. Tsai.** Crystal and quasicrystal structures in CdYb and CdCa binary alloys. *Philosophical magazine letters*. 2001, Vol. 81(6), pp. 411-418.
16. **D. Gratias,** "Les quasicristaux!: quinze ans après, de nombreuses énigmes subsistent...", vol. 1953, no. 1986, pp. 2688-2691.
17. <http://semsci.u-strasbg.fr/penrose.htm>
18. **T. Janssen, A. Janner.** Symmetry of periodically distorted crystals. *Physical Review B*. 1977, Vol. 15(2), p. 643.
19. **N. G. De Bruijn.** Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane. I. In *Indagationes Mathematicae (Proceedings)*. 1981, Vol. 84, 1, pp. 39-52.
20. **P. Kramer, R. Neri.** On periodic and non-periodic space fillings of Em obtained by projection. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 1984, Vol. 40(5), pp. 580-587.
21. **Bak, P.** Icosahedral crystals from cuts in six-dimensional space. *Scripta metallurgica*. 1986, Vol. 20(9), pp. 1199-1204.

22. —. Icosahedral crystals: Where are the atoms? *Physical review letters*. 1986, Vol. 56(8), p. 861.
23. **P. M. de Wolff**. Symmetry operations for displacively modulated structures. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. 1977, Vol. 33(3), pp. 493-497.
24. **A. Katz, M. Duneau**. Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry . *Journal de Physique*. 1986, Vol. 47(2), pp. 181-196.
25. **P. A. Kalugin, A. I. Kitaev, L. S. Levitov**.  $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$  -A six-dimensional crystal. *ZhETF Pisma Redaktsiiu*. 1985, Vol. 41, pp. 119-121.
26. **S. Francoual**, "Docteur en Physique de L'université Grenoble I, "Dans les quasicristaux de symétrie icosahédrique et dans leurs approximations 1/1 périodiques, 2006.
27. **T. Janssen, G. Chapuis, M. De Boissieu**. *Aperiodic crystals from modulated phases to quasicrystals*. s.l. : Oxford University Press, USA, 2007.
28. **M. Engel, S. Sonntag, H. Lipp, H. R. Trebin**. Structure factors of harmonic and anharmonic Fibonacci chains by molecular dynamics simulations. *Physical Review B*. 2007, Vol. 75(14), p. 144203-11.
29. **A. I. Goldman., R. F. Kelton**. Quasicrystals and crystalline approximants. *Physics, Reviews of Modern*. 1993, Vol. 65(1), 213.
30. **J. W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias**. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *Journal of Materials Research*. 1986, Vol. 1(01), pp. 13-26.
31. **V. Henley, C. L. Elser**. Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys. *Physical review letters*. 1985, Vol. 55(26), p. 2883.
32. **M. Audier, P. Guyot**.  $\text{Al}_4\text{Mn}$  quasicrystal atomic structure, diffraction data and Penrose tiling. *Philosophical Magazine B*. 1986, Vol. 53(1), pp. 43-51.
33. **L. X. He, Y. H. Wu, K. H. Kuo**. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$  (M= Mn, Fe, Co or Ni). *Journal of materials science letters*. 1988, Vol. 7(12), pp. 1284-1286.
34. **W. Steurer, K. H. Kuo**. Five-dimensional structure analysis of decagonal  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1990, Vol. 46(6), pp. 703-712.
35. **S. Ritsch, C. Beeli, R. Luck, K. Hiraga**. Pentagonal Al-Co-Ni quasicrystal with a superstructure. *Philosophical magazine letters*. 1999, Vol. 79(5), pp. 225-232.
36. **K. Hiraga, F. J. Lincoln, W. Sun**. Structure and structural change of  $\text{AlNiCo}$  decagonal quasicrystal by high-resolution electron microscopy. *Mater. Trans. JIM*. 1991, Vol. 32, pp. 308-314.
37. in *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*. **S. Ritsch, H.-U. Nissen, C. Beeli**. Avignon : World Scientific Singapore, 1995.
38. **Ekman, W**. Structure analysis of the binary alloys of transition elements with Zn, Cd and Al. *Phys. Chem. B*. 1931, Vol. 12, pp. 57-77.
39. **Douglas, A. M**. The structure of  $\text{Co}_2\text{Al}_9$ . *Acta Crystallographica*. 1950, Vol. 3(1), pp. 19-24.
40. **A. J. Bradley, C. S. Cheng**. The Crystal Structure of  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 1938, Vol. 99(1), pp. 480-487.
41. **J. P. Newkirk, P. J. Black, A. Damjanovic**. The refinement of the  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  structures. *Acta Crystallographica*. 1961, Vol. 14(5), pp. 532-533.
42. **Y. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters**. Crystal structure of orthorhombic  $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ . *Journal of alloys and compounds*. 1994, Vol. 206(2), pp. 243-247.

43. **B. Zhang, V. Grämlich, W. Steurer.** Al<sub>13</sub>X (Co<sub>1</sub>AlNi) 4. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1995, Vol. 210, pp. 498-503.
44. **A. J. Bradley, G. C. Seager.** An X-ray investigation of cobalt-aluminium alloys. *J. Inst. Met.* 1939, Vol. 64, pp. 81-88.
45. **Gödecke, T.** Number and Composition of the Intermetallic Phases in the Al-Co System Between 10 and 40 at.% Co. *Z. Metallkd.* 1971, Vol. 62, pp. 842-843.
46. **S. Alarcón Villaseca,** “Institut National Polytechnique de Lorraine d’alliages métalliques complexes à base d’aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption”, 2011.
47. **A. Smontara, I. Smiljanić, J. Ivkov, D. Stanić, O. Barišić, Z. Jagličić, J. Dolinšek.** Anisotropic magnetic, electrical, and thermal transport properties of the Y-AlNiCo decagonal approximant. *Physical Review B*. 2008, Vol. 78(10), pp. 104-204.
48. **M. Komelj, J. Ivkov, A. Smontara, P. Gille, P. Jeglič, J. Dolinšek.** Origin of the Hall-coefficient anisotropy in the Y–Al–Ni–Co periodic approximant to the decagonal phase. *Solid State Communications*. 2009, Vol. 149(13), pp. 515-518.
49. **J. Dolinšek, M. Komelj, P. Jeglič, S. Vrtnik, D. Stanić, P. Popcevic, J. Ivkov, A. Smontara, Z. Jagličić, P. Gille, Yu. Grin.** Anisotropic magnetic and transport properties of orthorhombic Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. *Physical Review B*. 2009, Vol. 79(18), pp. 184201-12.
50. **Davy, H.** On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1811, Vol. 101, pp. 155-162.
51. **Pauling, L.** The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *Journal of the American Chemical Society*. 1935, Vol. 57, pp. 2680–2684.
52. **J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros.** Clathrate Structure of Silicon Na<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> and Na<sub>x</sub>Si<sub>136</sub> (x < 11). *Science*. 1965, Vol. 150, pp. 1713-1714.
53. **C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller.** Sur une nouvelle famille de clathrates minéraux isotopes des hydrates de gaz et de liquides. Interprétation des résultats obtenus . *Journal of Solid State Chemistry*. 1970, Vol. 2, pp. 570-581.
54. **G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman.** Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters*. 1998, Vol. 73, pp. 178-180.
55. **G. A. Slack, D. M. Rowe.** *CRC Handbook for Thermoelectrics*. s.l. : CRC Press, 1995.
56. **C. E. Chang, W. R. Wilcox.** Control of interface shape in the vertical Bridgman-Stockbarger technique. *Journal Of Crystal Growth*. 1974, Vol. 21(1), pp. 135-140.
57. **Duffar, T.** *Crystal growth process based on capillarity Czochraski, floating zone, shaping and crucible techniques*. [ed.] Wiley-Blackwel. 2010.
58. **Ferrand, B.** *Méthodes d’élaboration de cristaux massifs pour l’optique*. [ed.] In Collection de la Société Française d’optique. s.l. : EDP Sciences, 2003. pp. 3-21. Vol. 8.
59. **M. D. Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessiere, M. Audier.** Centimetre-size single grain of the perfect AlPdMn icosahedral phase. *Philosophical magazine letters*. 1992, Vol. 65(3), pp. 147-153.
60. **J. D. Bryan, N. P. Blake, H. Metiu, G. D. Stucky, B. Bo Iversen, R. D. Poulsen, A. Bentien.** Nonstoichiometry and chemical purity effects in thermoelectric Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> clathrate. *Journal of applied physics*. 2002, Vol. 92(12), pp. 7281-7290.
61. **A. Bentien, S. Johnsen, B. B. Iversen.** Strong phonon charge carrier coupling in thermoelectric clathrates. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006, Vol. 73, p. 094301-4.

62. **P. Gille, B. Bauer.** Single crystal growth of  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  and  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  from Al-rich solutions by the Czochralski method. *Crystal Research and Technology*. 2008, Vol. 43(11), pp. 1161-1167.
63. **H. Zhang, H. Borrmann, N. Oeschler, C. Candolfi, W. Schnelle, M. Schmidt, Y. Grin.** Atomic interactions in the p-type clathrate I  $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.3}\text{Ge}_{40.7}$ . *Inorganic chemistry*. 2011, Vol. 50(4), pp. 1250-1257.
64. **Dubois, J.-M.** *Useful quasicrystals*. s.l. : World Scientific, 2005.
65. **C. Jenks, P. Thiel.** Comments on quasicrystals and their potential use as catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1998, Vol. 131, pp. 301-306.
66. **A. P. Tsai, M. Yoshimura.** Highly active quasicrystalline AlCuFe catalyst for steam reforming of methanol. *Applied Catalysis A: Genera*. 2001, Vol. 214, pp. 237-241.
67. **M. Yoshimura, A. P. Tsai.** Quasicrystal application on catalyst. *Journal of alloys and compounds*. 2002, Vol. 342(1), pp. 451-454.
68. *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications.* **T. Eisenhammer, A.I. Goldman, D. Sordet, P.A. Thiel, J.M. Dubois.** s.l. : World Scientific, Singapore, 1997. 304.
69. **Kelton, K. F.** Quasicrystals: structure and stability. *International materials reviews* . 1993, Vol. 38(3), pp. 105-137.
70. **G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, D. Mayou.** Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides. *Progress in materials science*. 2005, Vol. 50(6), pp. 679-788.
71. **Mizutani, U.** *Introduction to the electron theory of metals*. s.l. : Cambridge University Press., 2001.
72. **Belin-Ferré, E.** *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*. s.l. : World Scientific, 2010. Vol. (3).
73. **J. Delahaye, J. P. Brison, C. Berger.** Evidence for variable range hopping conductivity in the ordered quasicrystal i-AlPdRe. *Physical review letters*. 1998, Vol. 81(19), p. 4204-4208.
74. **E. Belin-Ferré, M. Klanjšek, Z. Jagličić, J. Dolinšek, J. M. Dubois.** Experimental study of the electronic density of states in aluminium-based intermetallics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005, Vol. 17(43), p. 6911-1926.
75. **McAlister, A. J.** The Al-Co (Aluminum-Cobalt) System. *Journal of Phase Equilibria* . 1989, Vol. 10(6), pp. 646-650.
76. **B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freiburg.** The constitution of aluminum-cobalt alloys between  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  and  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . *Journal of alloys and compounds*. 1996, Vol. 233(1), pp. 279-287.
77. **J. M. Dubois, P. Archambault, B. Colletet.** *Élément de protection thermique constitué par un alliage d'aluminium quasicristallin*. 2685349 1993.
78. **Boudard, M.** *Structure et propriétés dynamiques de la phase icosaédrique AlPdMn*. 1993. thèse INPG.
79. **B. Dubost, J. M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier.** Large Al-Cu-Li single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology. *Nature*. 1986, Vol. 324, pp. 48-50.
80. **E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder.** Phonon engineering through crystal chemistry. *Journal of Materials Chemistry* . 2011, Vol. 21(40), pp. 15843-15852.

## 2. Chapitre

### La dynamique de réseau et les phonons

#### I. Introduction

Nous avons vu que les atomes s'organisaient pour les cristaux dans un réseau périodique avec des symétries, mais dans les CMAs la configuration atomique est plus complexe. De ce fait le réseau présente des symétries particulières. Dans les matériaux si nous nous plaçons à une température de 0 K, les atomes sont fixes d'un point de vue classique et disposés à leurs positions d'équilibre dans le réseau. Si nous augmentons la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre, c'est ce que nous appelons la dynamique de réseau.

En physique de la matière condensée, la dynamique des atomes du réseau est définie par une onde. Les propriétés de longueur d'onde de cette vibration sont quantifiées par des quasi-particules nommés les phonons. Le terme de phonon fut introduit par J. Frenkel dans son ouvrage « *Wave mechanics* » (1) en 1936. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence  $\nu$  cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie  $h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck. Ce paquet d'énergie est quantifié. Le cristal est alors réputé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Dans la mécanique classique, toutes vibrations du réseau peuvent être décomposées, comme une superposition de modes normaux vibrationnels non localisés. Les modes normaux sont peuplés par une quantité de phonons en fonction de l'énergie et du moment de transfert de l'onde. Les phonons obéissent à la fonction de distribution de Bose. Cette fonction implique une distribution sur une échelle d'énergie suivant  $E_p/k_B T$ . Ici  $E_p = \hbar\omega$  est l'énergie du phonon.

Dans un solide il y a deux types de vibrations, les modes acoustiques et optiques. Les modes acoustiques sont ceux qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau. Ces modes ont des fréquences faibles, donc ils ont de grande longueur d'onde et ils sont référencés à la symétrie du cristal. Les modes optiques sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille unitaire. Ils sont appelés optiques car ils peuvent être engendrés par le champ électrique d'une onde lumineuse, dans le domaine de l'infrarouge. Nous pouvons facilement les observer dans les cristaux ioniques. Car ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites cristallographiques adjacents du réseau. Ils se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Dans le cas d'un système 3D, les vibrations peuvent également être du type longitudinal (L) ou transversal (T) au vecteur d'onde associé à la direction de propagation des phonons.

Dans ce chapitre, nous traiterons de la dynamique de réseau. Nous commencerons par étudier la dynamique dans un réseau avec deux atomes par maille. La physique classique suffira à mettre en évidence les modes de vibration, nous verrons qu'il ne s'agit en fait que d'un problème de ressorts couplés. Par la suite nous verrons le formalisme de la dynamique de réseau dit « *Lattice Dynamic* » utilisé dans ma thèse pour calculer la dynamique vibrationnelle des atomes dans la structure d'un cristal, dont les principes ont été décrits dans l'ouvrage « *Introduction to lattice dynamics* » de M. T. Dove (2). Puis nous nous intéresserons aux caractéristiques des modes de vibrations des atomes. Il sera très important de comprendre les modes de vibration pour ensuite faire le lien avec les vibrations des atomes du réseau et la structure. Enfin nous aborderons la théorie de la dynamique de réseau dans l'étude des phases complexes.

#### II. La dynamique de réseau

Un système est en équilibre lorsque les atomes sont disposés à leur position d'équilibre et que l'ensemble des forces exercées sur chacun de ces atomes se compensent. D'ailleurs dans cette disposition à l'équilibre, l'ensemble atomique est dépourvu de mouvement au sens classique, car les atomes sont dans des minima de la surface d'énergie potentielle. Leur arrangement présente alors une structure à l'équilibre. Souvent il y a plusieurs configurations atomiques qui peuvent être envisageables. La structure la plus stable est celle dont l'énergie totale correspond au minimum de la surface d'énergie

potentielle. La structure à l'équilibre est le point de départ des calculs de dynamique de réseau. Les mouvements de vibrations mesurés par la technique de diffusion inélastique explorent la surface d'énergie potentielle au voisinage de ses minima. Étant donné que la surface d'énergie potentielle dépend de toutes les coordonnées atomiques, si nous déplaçons légèrement un seul atome de sa position d'équilibre, cela induit une force de rappel sur cet atome et également des forces interatomiques sur tous les autres atomes voisins. Dans le cas d'un puits de potentiel harmonique, la valeur de la force de rappel dépend linéairement de l'amplitude du déplacement. Généralement, l'approximation harmonique n'est valable que pour de petits déplacements ( $< 0.05 \text{ \AA}$ ). Les composantes des forces interatomiques évaluées en déplaçant les atomes hors de leurs positions d'équilibre sont utilisées pour construire la matrice dynamique qui est une expression mathématique des équations du mouvement de tous les atomes. La diagonalisation de la matrice dynamique en chaque point  $\vec{q}$  de l'espace réciproque situé dans la première zone de Brillouin, donne un ensemble de solution en fréquence et en vecteur propre lesquels caractérisent les modes normaux, ou oscillateurs harmoniques. La fréquence de ces modes caractérise l'excitation. Et le vecteur propre implique le déplacement décrivant le mouvement relatif de tous les atomes impliqués dans ce mode.

Une vision simple du modèle dynamique est la chaîne linéaire. Dans ce modèle les atomes sont représentés par des sphères dures oscillantes autour de leurs positions d'équilibre. Les atomes forment une chaîne linéaire à une dimension. La position de repos des atomes est appelée un site cristallographique de la maille cristallographique. La dynamique de ce réseau fait état des mouvements de ces atomes autour de cette position d'équilibre. Lorsque les amplitudes des déplacements sont faibles par rapport aux distances interatomiques, nous pouvons développer l'énergie potentielle à l'aide d'une série de Taylor. Dans cette expression, il y a trois termes pour décrire les différentes contributions (voir Equ. (2-1)).

$$E = E_{\text{équilibre}} + E_{\text{harmonique}} + E_{\text{anharmonique}} \quad (2-1)$$

Dans l'expression de l'énergie du cristal, il y a tout d'abord la contribution de l'énergie à l'équilibre. Ce premier terme fait état de la stabilité de la structure totale par rapport à la géométrie, la stœchiométrie, *etc.* Ensuite il y a la contribution harmonique, c'est une fonction de la position  $\vec{r}$  des atomes dans la structure. Ce second terme montre une dépendance quadratique par rapport à  $\vec{r}$ . Enfin la dernière composante correspond aux effets anharmoniques. Dans ce dernier terme, nous regroupons toutes les puissances supérieures à deux en fonction de  $\vec{r}$ . Dans l'approche classique du cristal harmonique, nous ne considérons que les termes d'équilibre et quadratiques. D'une part ces termes sont dominants. D'autre part, nous ne prenons en compte que les interactions entre les plus proches voisins. Cette description simplifiée est intéressante pour poser les bases de la dynamique dans les réseaux cristallins. Par contre nous ne devons pas oublier qu'à températures élevées, les termes anharmoniques sont plus importants. À titre indicatif les termes anharmoniques sont responsables de la saturation à une valeur finie de la conductivité thermique des matériaux.

À présent, nous allons dériver la relation de dispersion et la vitesse de propagation des phonons dans un modèle idéalisé et simple, la chaîne linéaire diatomique. Dans un cristal solide, à une température donnée, les atomes vont vibrer autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations du réseau, phonons, sont déterminées par les forces interatomiques qui sont exercées par chaque atome sur ses plus proches voisins. Ici nous considérons un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire (Figure 2-1).

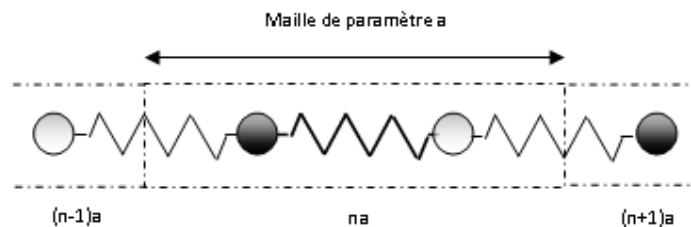


Figure 2-1 : Représentation de la chaîne linéaire à deux atomes par maille.



D'une part entre chaque couple d'atomes, nous plaçons un ressort (trait gras) et de raideur  $K$ . D'autre part nous définissons un second ressort (traits fins) avec une constante de raideur, que nous notons  $G$  pour définir le couplage entre deux atomes voisins, lesquels sont situés dans deux mailles juxtaposées.

Nous supposons que les atomes "noirs" ont une masse  $M_1$  et nous notons par  $u_s(t)$ ,  $u_{s+1}(t)$ , *etc.* les déplacements de ces atomes en fonction du temps. Les atomes "blancs" ont une masse  $M_2$  et nous notons leurs déplacements  $v_s(t)$ ,  $v_{s-1}(t)$ , *etc.* Pour décrire les interactions entre ces atomes, nous avons introduit des constantes de raideur  $K$  et  $G$ . Si nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, les équations de mouvements pour chacun des deux atomes dans la  $n^{\text{ème}}$  maille sont données respectivement pour l'atome noir par l'équation (2-2) et pour l'atome blanc (2-3).

$$M_1 \frac{d^2 u_s(t)}{dt^2} = -K (U_{S,na}(t) - V_{S,na}(t)) - G(U_{S,na}(t) - V_{S,(n-1)a}(t)) \quad (2-2)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s(t)}{dt^2} = -K (V_{S,na}(t) - U_{S,na}(t)) - G(V_{S,na}(t) - U_{S,(n+1)a}(t)) \quad (2-3)$$

Les solutions des équations de mouvement d'un tel système ont une dépendance en temps harmonique, donc dépendant d'un terme exponentiel en fonction du temps  $U_s(t) \approx \exp(-i\omega t)$ . Puis en utilisant le théorème de Bloch, nous prenons en considération la condition liée à la périodicité du cristal dans l'espace réciproque. Cette condition permet d'introduire le terme en  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{a})$ . Par la suite nous chercherons les solutions des équations (2-2) et (2-3) sous la forme d'ondes planes propagatives, dont les expressions en fonction des déplacements de ces atomes autour de leur position d'équilibre sont les suivantes :

$$U_s(t) = u_s \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{a}) \exp(-i\omega t) \quad \text{et} \quad V_s(t) = v_s \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{a}) \exp(-i\omega t)$$

Le cristal est défini comme un système conservatif et propagatif. L'écriture sous la forme canonique des équations (2-2) et (2-3) puis par substitution avec les solutions en ondes planes des termes  $U_s(t)$  et  $V_s(t)$  nous permet de déduire une forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} (K+G)/M_1 & -(K+G\exp(-i\vec{q} \cdot \vec{a}))/M_1 \\ -(K+G\exp(i\vec{q} \cdot \vec{a}))/M_2 & (K+G)/M_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_s \\ v_s \end{pmatrix} = -\omega^2 \begin{pmatrix} u_s \\ v_s \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

Le système (voir Equ. (2-4)) est composé de deux équations linéaires. Il y a deux inconnues  $U_s$  et  $V_s$  qui définissent un couple associé aux déplacements des deux atomes. Les composantes de ce couple sont des solutions non triviales que si le déterminant de la matrice est nul *i.e.* que nous avons la condition suivante (voir Equ. (2-5)) sur les composantes de la matrice.

$$M_1 M_2 \omega^4 - (K+G)(M_1 + M_2)\omega^2 + 2KG(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a})) = 0 \quad (2-5)$$

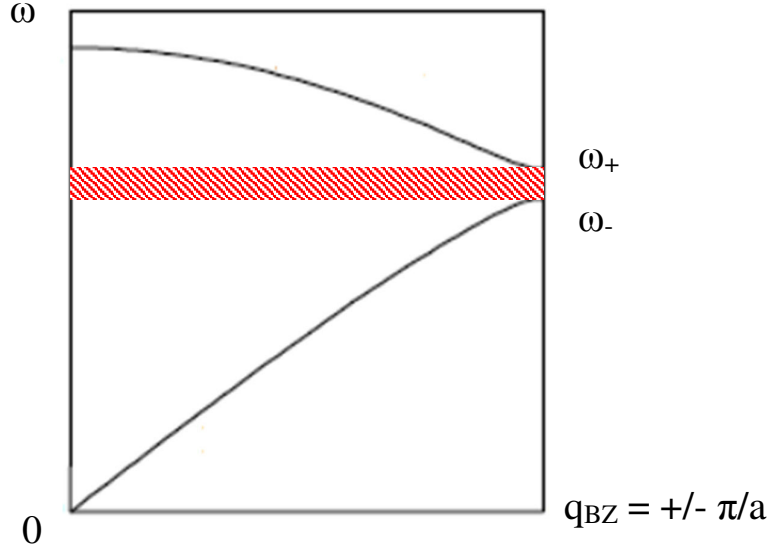
L'équation (2-5) est un polynôme d'ordre 4 avec la variable  $\omega$ , mais nous pouvons la réduire à un polynôme d'ordre deux en introduisant la variable  $\Omega = \omega^2$  dans les équations (2-4) et (2-5). Ainsi le calcul des deux solutions du polynôme (voir Equ. (2-5)) en  $\Omega = \omega^2$  permet par la suite de donner les solutions de  $\omega(\vec{q})$ .

$$\Omega \mp = \frac{-(K+G)(M_1+M_2) \mp \sqrt{\Delta}}{2M_1 M_2} \quad (2-6-a)$$

$$\Delta = (K+G)^2(M_1 + M_2)^2 - 8M_1 M_2 KG(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a})) \quad (2-6-b)$$

Nous pouvons démontrer que l'argument de la racine carrée dans l'équation (2-6-a) est bien positif. À chaque valeur du vecteur  $\vec{q}$  correspond deux valeurs propres à la fréquence  $\omega$ . Donc nous déduisons des couples  $(\vec{q}, \omega)$  qui satisfont l'équation (2-4). Ces couples sont caractéristiques des modes normaux. La relation liant  $\omega$  et  $\vec{q}$  est appelée la relation de dispersion. Cette relation est paire avec une période de  $2\pi/a$ . Le terme  $a$  est le paramètre de maille du réseau. Les caractéristiques de la relation de

dispersion sont observées si nous traçons cette relation de dispersion. D'ailleurs nous traçons  $\omega(\vec{q})$  sur une demi-période ou demi zone de Brillouin du fait de la parité de cette relation (Figure 2-2). Toutes les informations des modes de vibrations sont contenues dans cet intervalle  $[-\pi/a, \pi/a]$ , puis restreint à la demi-zone  $[0, \pi/a]$ . Cet intervalle est appelé la première zone de Brillouin, laquelle décrit les symétries de la relation de dispersion. Cette zone est centrée sur le vecteur réciproque  $\vec{q}=\vec{0}$ , au point  $\Gamma$  (haute symétrie). Les bords de la première zone de Brillouin sont situés aux vecteurs d'onde en bord de zone de Brillouin que nous appelons  $q_{BZ}$  et dont la norme,  $|\vec{q}| = \pm \pi/a$ .



*Figure 2-2 : Courbe de dispersion sur une demi-période pour un réseau à 1 dimension avec deux types d'atomes, en référence au système de la figure (2-1). Nous avons deux régimes, acoustique à basse fréquence avec une vitesse de propagation élevée et une branche optique au-dessus.*

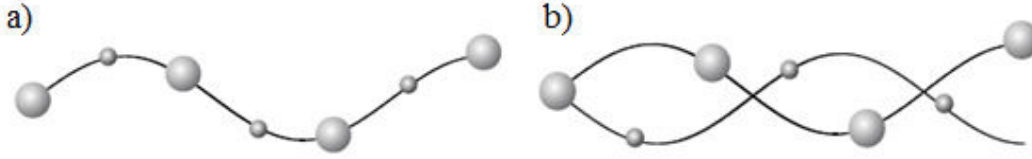
Nous remarquons deux branches distinctes, chacune est caractérisée par la valeur de la fréquence au centre de la zone de Brillouin. Dans la suite, nous associerons ces branches telle que la plus basse en fréquence ( $\omega$ ) est attribuée à un mode acoustique et pour la branche supérieure, il s'agit d'un mode optique. Près de l'origine,  $\vec{q} \approx \vec{0}$ , les deux solutions de l'équation (2-4) sont :

$$\omega_{\text{acoustique}}(\vec{q} = \vec{0}) = 0 \quad (2-7-a)$$

$$\omega_{\text{optique}}(\vec{q} = \vec{0}) = \frac{(K+G)(M_1+M_2)}{M_1 M_2} \quad (2-7-b)$$

Nous observons également une bande interdite, représentée par la partie hachurée en rouge dans une faible gamme de fréquence (Figure 2-2). Dans cette bande, les vecteurs d'onde sont purement imaginaires et les ondes sont dites évanescences. La taille de cette bande interdite dépend des masses respectives des atomes. Cette bande interdite est plus étroite aux bords de la zone de Brillouin. D'ailleurs dans le cas où le rapport des masses des atomes est égal à 1 alors la largeur de cette bande interdite devient nulle en bord de zone. Généralement cette bande interdite à une largeur finie dans les alliages métalliques complexes, car les atomes dans la maille ont des masses différentes. Par conséquent cette bande interdite est bornée par des pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  dépendante des caractéristiques des atomes du réseau.

La première racine en  $\omega^2$  (voir Equ. (2-7-a)) correspond à la branche inférieure. Dans ce cas,  $u/v=1$  et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (Figure 2-3-a). La seconde solution  $\omega_{\text{optique}}$  (voir Equ. (2-7-b)) correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, nous obtenons en reportant cette solution dans l'équation (2-4) que  $u/v = -M_2/M_1$  : les atomes vibrent en opposition de phase (Figure 2-3-b).



*Figure 2-3 : Présentation des modes de vibrations et des mouvements atomiques. a) un mode acoustique, avec un mouvement en phase des atomes. b) un mode optique dans lequel les atomes ne sont pas en phase. La représentation est faite pour un système en 1 dimension à deux atomes (Figure 2-1), présenté dans l'ouvrage de M. Dove (2).*

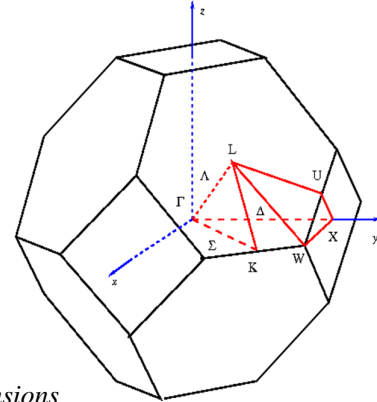
Pour les grandes longueurs d'onde ( $\vec{q} \cdot \vec{a} \approx \pi$ ), les deux racines de chacune des branches sont données (avec  $M_1 > M_2$ ) dans les équations (2-8-a) et (2-8-b). Dans ces solutions, nous remarquons encore une fois l'importance des caractéristiques du réseau atomique (masse des atomes et des constantes de couplage entre les atomes) sur les fréquences des modes de vibration.

$$\text{Branche optique : } \omega_1^2 = \frac{2(K+G)}{M_2} \quad (2-8-a)$$

$$\text{Branche acoustique : } \omega_2^2 = \frac{2(K+G)}{M_1} \quad (2-8-b)$$

La courbe de dispersion, nous permet de déduire une autre information sur la dynamique de réseau. La vitesse de propagation des phonons dans le réseau est liée à la vitesse de propagation du son dans un solide. Elle est donnée par la pente de la courbe de dispersion, soit par la relation  $\partial\omega_q/\partial q$ . Pour de faibles valeurs de  $\vec{q}$ , *i.e.* aux grandes longueurs d'onde  $\lambda$ , la relation de dispersion est presque linéaire et la vitesse du son est proche du produit  $(\omega \times a)$  suivant une direction dans l'espace des  $\vec{q}$ . Dans ce cas la vitesse des phonons est seulement dépendante de  $K$  et  $M$ . En conséquence, un paquet de phonons de longueurs d'onde différentes mais grandes, peuvent se propager sur de longues distances dans un réseau sans distorsions du paquet de phonons. Ainsi les ondes de grande longueur d'onde ne sont pas influencées par la structure locale du matériau. Enfin ces modes de propagations font intervenir l'ensemble des atomes de la structure, lesquels vont vibrer en phase. Mais ce comportement n'est plus vrai pour des grandes valeurs de  $\vec{q}$ , *i.e.* des longueurs d'onde  $\lambda$  qui sont courtes, pour lesquelles la vitesse de propagation dépend de manière significative de la longueur d'onde. Pour évaluer le comportement physique du matériau et les modes normaux de propagations dans celui-ci nous avons introduit précédemment la zone de Brillouin. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch, des ondes de propagation dans un milieu périodique. D'ailleurs la description de toutes les solutions de ces ondes de propagation peut être décrite par les vecteurs  $\vec{q}$  associés à ces ondes et présent dans la première zone de Brillouin.

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Généralement dans la zone de Brillouin, nous pouvons associer des points de haute symétrie:  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $K$ ,  $X$ ,  $U$  et  $W$  (Figure 2-4). Ainsi la structure locale et la symétrie de l'arrangement atomique sont prises en compte dans la représentation de la première zone de Brillouin. Par la suite, nous allons étendre notre description à un système à plusieurs dimensions et avec plusieurs atomes. Dans ce système, il y a  $3 \times L \times N_{\text{atomes}}$  modes normaux répartis sur  $3 \times N_{\text{atomes}}$  branches.  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes par maille. La description de toutes ces branches se fera encore dans la zone de Brillouin à 3D, d'où son importance.



*Figure 2-4 : Représentation de la zone de Brillouin en 3 dimensions pour cfc (Zinc-blende), avec les points de hautes symétries  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $K$ ,  $X$ ,  $U$  et  $W$ . La figure est présentée dans l'ouvrage de M. Lundstrom (3).*

### III. Notions physiques des modes et les phonons

Nous avons supposé jusque-là que toutes les valeurs de  $\vec{q}$  et donc de  $\omega$  étaient acceptables. En réalité, la longueur finie de périodicité  $L$  de la chaîne d'atomes entraîne une condition aux limites, donc sur les solutions  $U_s$  et  $V_s$ . Car elles doivent être en phases aux extrémités de la chaîne. Cette condition ( $U_{N_{\text{atomes}}} = U_1$ ) est appelée condition aux limites périodiques de Born-von Kármán (voir Equ. (2-9)). Le choix des conditions est dicté par convenance mathématique. Elles ne sont pas uniques. Il s'avèrera néanmoins qu'elles sont adaptées à l'étude des systèmes cristallins.

$$U_{N_{\text{atomes}}} = U_1 \rightarrow \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{L})) = 1 \rightarrow |\vec{q}| = \frac{2n\pi}{L} \text{ avec } n \text{ un entier naturel.} \quad (2-9)$$

Dans la théorie, il a été démontré que les conditions limites aux extrémités d'un système atomique imposent un nombre fini de mode par zone de Brillouin. En posant que  $\vec{q} = \vec{0}$  ne correspond pas à un mode de vibration et que  $|\vec{q}| = \pi/a$  et  $|\vec{q}| = -\pi/a$  sont équivalents, nous aboutissons finalement à  $N_{\text{atomes}}-2$  modes normaux par zone de Brillouin, mais aussi  $N_{\text{atomes}}-2$  branches de dispersions. Ainsi nous voyons que le nombre de modes et aussi de branches de dispersion augmentera pour les phases complexes à cause du nombre important d'atomes par maille.

#### 1. Les modèles de Debye et d'Einstein

Les modes acoustiques propagatifs de grande longueur d'onde représentent le régime dynamique à basse énergie de tout cristal ordonné. Le traitement de Debye (4) décrit la thermodynamique associée à ces modes. Dans un cristal à trois dimensions de  $N_{\text{atomes}}$  atomes et de volume  $V$ , la quantification des modes acoustiques possédant une dispersion linéaire  $\omega = \vec{V}_s \cdot \vec{q}$  entraîne une densité des états de vibrations proportionnelle au carré de la fréquence. Et par déduction une dépendance linéaire de la chaleur spécifique dans les solides, ce qui n'est pas correct pour les hautes températures.

Le modèle d'Einstein complètera le modèle de Debye pour décrire la densité des modes de vibrations à hautes énergies. Ainsi il sera possible de décrire la chaleur spécifique des solides sur la base des états vibrationnels quantifiés (5). Le modèle d'Einstein suppose que les vibrations atomiques d'un cristal peuvent être modélisées en supposant que chaque atome situé au nœud d'un réseau subit une force de rappel qui tend à le ramener vers sa position d'équilibre, indépendamment de la position des autres atomes voisins de celui-ci. Ces vibrations, si elles restent de faible amplitude sont décrites par  $N_{\text{oscil}}$  oscillateurs harmoniques à trois degrés de liberté, identiques et indépendants. Par exemple, un atome décrit par un mode d'Einstein reste localisé sur son site et évolue dans un potentiel harmonique, pour de faible déplacement. Ce type de vibration implique une densité des états vibrationnels présentant des pics delta:  $g_E(\omega) = 3 \times N_{\text{oscil}} \times \delta(\omega - \omega_E)$  avec  $\omega_E = k_B \times \theta_E$ . La fréquence de vibration du mode dépend de la constante de force  $K$  et de la masse de l'atome  $M$  tel que  $\omega_E = \sqrt{\frac{K}{M}}$ .

#### 2. Les modes de vibration réels

Dans un solide réel la dynamique du réseau est plus compliquée que celle schématisée par les modèles de Debye ou d'Einstein. Par exemple, un simple solide monoatomique peut avoir des vitesses de propagation différentes pour les modes longitudinaux et transverses. Dans un composé multiéléments il y a des modes optiques. Par conséquent il existe des régions où les modes sont localisés au sens où ils sont non-propagatifs, avec une vitesse de groupe dont la valeur est donnée par  $d\omega/dq \approx 0$ . Ces dispersions "plates" introduisent des points critiques, connus sous le terme de "singularités de Van Hove", qui se manifestent dans la densité des états de phonons par des maxima locaux situés à des fréquences caractéristiques. Ces singularités peuvent se retrouver dans le spectre de chaleur spécifique sous la forme de contribution de type Einstein.

### 3. Les modes de Rattling

Les solides que nous avons étudiés dans ma thèse ont la particularité de posséder une contribution à la chaleur spécifique forte, ce qui est attendu dans l'hypothèse où cette contribution provient des modes optiques d'un composé multiéléments. Par ailleurs ces composés ont en commun une structure qui présente des cages dans lesquelles se trouvent des atomes qui ont une place suffisante pour se mouvoir librement. Cette observation est à l'origine de l'idée de mode de Rattling traduction de l'indicatif "hochet". L'hypothèse des modes de Rattling serait que l'atome dans la cage soit un oscillateur "libre" *i.e.* assez indépendant de son environnement local et que cet atome ne participe pas ou peu aux mouvements collectifs avec les atomes qui forment la cage autour de lui ou des modes de vibrations pour les atomes équivalents dans les cages voisines. Si les modes de Rattling ont des énergies comparables à celles des modes acoustiques, nous nous attendons à ce qu'il y ait une interaction entre ces modes par un effet de cage (6) (7) (8) et que ces modes de Rattling perturbent les modes acoustiques. Certains groupes ont même proposé qu'un ensemble de modes de Rattling pouvait constituer un "verre de phonons". Ces modes seraient responsables de l'abaissement de la conductivité thermique des matériaux. Ainsi nous obtenons des composés possédant une caractéristique très recherchée dans les applications thermoélectriques.

En conclusion, nous nous rendons compte que la problématique liée aux modes de Rattling implique des interactions entre les modes acoustiques de grande longueur d'onde et les modes de vibration des atomes encagés. Ces derniers sont, dans le cas d'une cage individuelle et rigide, des modes purement localisés assimilables aux modes de vibrations de type Einstein. Il est donc très instructif de rappeler comment se comporte un atome encagé dans un cristal infini, autrement dit le cas d'une impureté dans un cristal parfait est un exemple bien choisi.

### 4. Modes localisés et défauts de masse

Les états vibrationnels localisés dans des systèmes cristallins ont été traités surtout dans le cas de défaut en faible concentration. Cette approche a permis de mettre en évidence un certain nombre de propriétés, par exemple l'effet d'un oscillateur indépendant sur les états vibrationnels du solide. Ce concept illustre bien ce que nous appelons un défaut de masse, *i.e.* un atome de masse différente de celle des atomes de la matrice cristalline. Nous pouvons trouver des études dans les ouvrages de référence (9) (10) (11), lesquels ont montré qu'un tel défaut peut donner lieu à un mode localisé.

Quand une impureté atomique implique une substitution dans la structure du cristal, la périodicité du cristal est perturbée. Une telle imperfection peut être vue comme un défaut de masse. Ces impuretés impliquent un changement local des constantes de forces. Ainsi un des effets d'un défaut de masse est le changement du spectre vibrationnel et de la densité des états par rapport à un cristal parfait. La modification des niveaux d'énergies peut être considérable avec des impuretés et avec la présence de modes localisés. La principale influence des défauts de masses porte sur les propriétés de transport thermique et électronique. Dans le cas général pour un atome léger et/ou rigidement lié aux atomes du cristal, il y a un mode localisé qui apparaît au-dessus de la bande des phonons acoustiques. Tandis qu'un défaut possédant une masse plus importante que les atomes de la matrice et/ou ayant une liaison moins forte avec la cage, donne lieu à un mode résonnant qui se situe dans la bande acoustique.

Nous nous intéressons ici à un mode local se situant au sein de la bande des modes acoustiques. Des travaux concernant des défauts de substitution dans des cristaux ioniques ont été entrepris avec des impuretés de Li dans des cristaux de KBr. Ceux-ci ont montré l'existence d'un mode localisé, lié à la substitution, dont la fréquence varie en  $1/\sqrt{M}$  avec  $M$  est la masse de l'atome Li, ce qui est attendu pour un mode de type Einstein (5) (12). Par contre ce qui est plus inattendu dans ce cas, c'est que la fréquence du mode lié à l'impureté se trouve dans la bande des modes acoustiques en dépit du fait que cet atome soit plus léger que celui qu'il substitue. Les études ont conclu à un couplage faible entre l'atome Li et ses atomes voisins, avec une constante de force de l'ordre de seulement 1% de celle entre les ions K de la matrice.

Des expériences de diffusion inélastique des neutrons (13) ont été effectuées sur un grand nombre d'éléments métalliques contenant une faible concentration d'impuretés plus légères (Cr dans du tungstène, W (14)) ou plus lourdes (Cu dans Al (15)). Aussi l'existence d'un mode d'Einstein dans un

composé métallique ordonné,  $Al_{10}V$  a été mise en évidence par des mesures thermodynamiques (16) (17). La diffusion inélastique des neutrons a aussi confirmé (18) la présence d'un pic associé à ces modes dans la densité des états de vibrations. Dans ce cas c'est l'un des dix atomes d'aluminium qui est censé donner l'état vibrationnel associé à ce mode.

Les systèmes qui nous intéressent dans ma thèse sont très éloignés de l'image de défauts isolés dans une matrice quoique nous observions des positions partielles pour certains atomes sur des sites cristallographiques que nous attribuons à du désordre de structure. La géométrie en cage est une caractéristique et facilitera ce type d'effet. La densité élevée et la disposition ordonnées des atomes associés à des modes de Rattling s'opposent à cette image simple. A priori il n'y a aucune raison d'assimiler les modes de Rattling à des modes de défaut. La question qui peut être posé dans notre cas, est : comment se comporte un système dense ordonné dans lequel "l'effet de cage" peut se manifester ? Comme nous l'avons déjà évoqué nous associons à cet effet de cage des modes locaux. De tels modes requièrent la superposition des modes normaux centrés autour d'un vecteur d'onde  $\vec{q}$  et d'une fréquence  $\omega$ . L'évolution temporelle de ce paquet d'ondes implique une distribution spatiale et en énergie de ce paquet. En conséquence nous pensons que les atomes associés à ces modes jouent le rôle de centre de diffusion qui va interférer avec les modes acoustiques, et par conséquent sur les propriétés de transport de la chaleur. Cette remarque montre qu'un défaut de masse et/ou une faible interaction entre un atome et ses plus proches voisins entraîne la présence de modes localisés dans la structure. Or ces modes locaux montrent une distribution spatiale et en énergie dans les spectres vibrationnels. Par la suite nous devons vérifier cette hypothèse et pour cela les mesures de diffusion inélastique des neutrons et des rayons X nous le permettront.

De manière générale, nous avons décrit la nature des modes. Puis nous avons donné des pistes permettant de caractériser et de repérer des modes locaux en opposition aux modes acoustiques de grande longueur d'onde. Nous pensons que la dynamique d'une structure complexe implique ces deux types de modes. Et des couplages entre eux expliquent la dynamique de réseau dans le matériau. Il est évident que plus la structure devient complexe et plus le nombre de modes augmente, ainsi cette interaction semble inévitable. En plus la structure en cage doit favoriser la présence de modes locaux. La nature des modes de vibrations est d'une importance capitale. Heureusement l'approche numérique permet de traiter des structures complexes pour étudier la dynamique de réseau.

#### IV. Dynamique de réseau : expériences et simulations

Les calculs de dynamique de réseau dans l'approche harmonique peuvent être utilisés pour déterminer les fréquences et vecteurs propres des vibrations dans un réseau cristallin. Ces fréquences vibrationnelles sont les fréquences des excitations propres du système. Les vecteurs propres, sont les vecteurs de polarisations des modes. Et ils permettent de calculer l'intensité de ces modes. Avec ces deux informations nous calculons les courbes de dispersion des phonons et la densité des états vibrationnels. De la dispersion des phonons, nous pouvons déterminer les vitesses de groupe des modes normaux  $\vec{V}_g = d\omega/d\vec{q}$  et la chaleur spécifique en fonction des fréquences vibrationnelles.

Pour décrire les vibrations des atomes, le potentiel le plus simple est le potentiel harmonique. La dynamique de réseau basée sur l'approximation harmonique est valable quand le mouvement des atomes est petit comparé à l'espacement interatomique. Dans cette approximation, l'énergie potentielle du cristal est développée sur la base d'une série de Taylor et fonction des positions des atomes à la température de 0 K. La série de Taylor est alors tronquée après le terme du deuxième ordre. Ainsi les couplages entre les modes à 3 phonons et plus ne sont pas pris en compte.

Précédemment, nous avons montré pour un exemple à une dimension que pour obtenir le spectre de vibration des phonons pour des matériaux cristallins, nous devons au préalable établir la matrice dynamique. Elle est basée sur les équations de mouvements des atomes dans la structure. Dans la matrice dynamique, les composantes dépendent des paramètres associés aux interactions entre les atomes. Pour un cristal à 3 dimensions qui contient N mailles unitaires et n atomes par maille, la position du  $i^{\text{ème}}$  atome est définie comme  $\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{r}_i$  où  $\vec{R}_L$  est la position de la maille dans le cristal et  $\vec{r}_i$  est le vecteur représentant la position du  $i^{\text{ème}}$  atome dans la maille L. Ensuite la dynamique du  $i^{\text{ème}}$  atome avec le  $j^{\text{ème}}$  atome dans la maille L peut être décrite à l'aide d'une équation de mouvement. Nous supposons que ces

mouvements décrits par des oscillations associées à ces atomes reposent sur un comportement harmonique. Ainsi un atome qui est déplacé d'une petite quantité  $\vec{u}(\vec{R}_L)$  de sa position d'équilibre, subira une force de rappel, laquelle est proportionnelle aux déplacements (voir Equ. (2-10)).

$$\vec{F}_i(\vec{R}_L) = - \sum_{\vec{R}_{L'}, j} C_{qi, lj} (\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) \quad (2-10)$$

Dans cette équation, nous avons introduit le paramètre  $C_{q, l}$  (voir Equ. (2-11)) lequel est la composante de la matrice dynamique associée à l'interaction entre les atomes  $i$  et  $j$ .

$$C_{qi, lj} (\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \frac{d^2 E}{du_{qi}(\vec{R}_L) du_{lj}(\vec{R}_{L'})} \quad (2-11)$$

Ensuite, nous développons les solutions associées aux vecteurs des déplacements dans l'équation (voir Equ. (2-10)) à l'aide d'une fonction en onde plane. Puis nous développons l'équation de dispersion  $\omega(\vec{q})$  pour un système à 3 dimensions (voir Equ. (2-12)).

$$\omega^2(\vec{q}) \vec{u}_i = \sum_j D_{ij}(\vec{R}_L) \cdot \vec{u}_j \quad (2-12)$$

L'argument  $D_{ij}(\vec{R}_L)$  représente la matrice dynamique du système dont les dimensions dépendent du nombre d'atomes multiplié par la dimension du cristal. Les termes de cette matrice impliquent (voir Equ. (2-13)), les masses,  $M_i$  et  $M_j$  respectivement pour le  $i^{\text{ème}}$  atome et le  $j^{\text{ème}}$  atome et les déplacements de ces atomes.

$$D_{ij}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} C_{ki, lj} (\vec{R}_L) \cdot \exp(-i(\vec{q} \cdot \vec{R}_L)) \quad (2-13)$$

La résolution aux valeurs propres de la matrice dynamique à un vecteur  $\vec{q}$  donné permet de déduire les fréquences et la polarisation des modes de vibrations. Par la suite nous calculons le facteur de structure inélastique qui contient l'information sur le déplacement des atomes dans l'état de vibration « s » (voir Equ. (2-14)).

$$F_{\text{ine}, s}(\vec{Q}, \vec{q}) = \sum_{j=1, \dots, N} f_j(\vec{Q}) \left( \vec{Q} \cdot \frac{\vec{e}_{q, s, j}}{\sqrt{M_j}} \right) \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \exp(-W_j(\vec{Q})) \quad (2-14)$$

Les paramètres  $M_j$  et  $W_j(\vec{Q})$  sont la masse et le facteur de Debye-Waller de l'atome  $j$ . Le vecteur  $\frac{\vec{e}_{q, s, j}}{\sqrt{M_j}}$  est le vecteur de déplacement de l'atome  $j$  dans le mode de vibration  $(s, \vec{q})$ . En diffusion inélastique des neutrons, le paramètre  $f_j(\vec{Q})$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $j$  notée  $b_j$ . En diffusion inélastique des rayons X,  $f_j(\vec{Q})$  désigne le facteur de forme atomique de l'atome  $j$ .

La quantité la plus importante pour représenter les modes de vibration est le facteur de structure dynamique noté  $S_s(\vec{Q}, \omega, T)$ . Ce facteur dépend du facteur de structure inélastique et du nombre de phonon  $n(\omega, T)$  dans l'état  $(s, \vec{q})$ . En première approximation, nous introduisons la fonction de Dirac. Elle se rapporte aux lois de conservation de moment et d'énergie lors de l'absorption et l'émission d'un phonon dans l'état  $(s, \vec{q})$ , (voir Equ. (2-15)).

$$S_s(\vec{Q}, \omega, T) \propto |F_{\text{ine}, s}(\vec{Q}, \vec{q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{\text{Bragg}} - \vec{q}) \frac{1}{\omega} n(\omega, T) \delta(\omega - \omega_s(\vec{q})) \quad (2-15)$$

Le facteur de structure dynamique  $S(\vec{Q}, \omega, T)$  fait intervenir pour un vecteur d'onde  $\vec{Q}$  donné, une sommation sur tous les modes de vibration. Ainsi nous déduisons la fonction de diffusion (voir Equ. (2-16)). Cette fonction de diffusion étendue dans l'espace  $(\vec{Q}, \omega)$  va représenter la distribution de l'intensité sur les modes de vibration du système.

Nous pouvons calculer cette fonction  $S(\vec{Q}, \omega, T)$  à partir des simulations de dynamique de réseau via la résolution du problème aux valeurs propres mais également à partir des mesures de diffusion inélastiques des neutrons et des rayons X. Il s'agira d'une fonction permettant de comparer la dynamique d'un modèle que nous simulons avec les mesures expérimentales.

$$S(\vec{Q}, \omega, T) = \sum_{s=1, \dots, 3N} S_s(\vec{Q}, \omega, T) \quad (2-16)$$

De même à partir des vecteurs de déplacement nous obtenons les densités d'états vibrationnels partielles (DOS<sub>p<sub>i</sub></sub>), par type d'atomes et atomes inéquivalents dans la maille unitaire (voir Equ. (2-17)). À la suite, nous calculons la densité totale des états vibrationnels (GVDOS) (voir Equ. (2-18)).

$$\text{DOS } p_i = \sum_j e_{i,j}^2 \quad (2-17)$$

$$\text{GVDOS} = \sum_i \frac{\sigma_i}{m_i} \text{DOS } p_i \quad (2-18)$$

La fonction de diffusion et la densité des états de vibration impliquent de déterminer les solutions de la matrice dynamique à une valeur de  $\vec{Q}$  donnée, puis le calcul du facteur de structure inélastique, avec un balayage spectral sur les  $3N_{\text{atomes}}$  modes de vibrations à  $\omega_s$ . La fonction de diffusion et la densité des états de vibrations sont très importantes pour étudier la dynamique de réseau dans un système. Nous pouvons les définir via la dynamique de réseau dans l'approximation harmonique, par la dynamique moléculaire en tenant compte des termes anharmoniques et avec les mesures de diffusion inélastiques des neutrons et des rayons X. Nous avons utilisé toutes ces méthodes pour mieux définir le comportement de ces observables décrivant la dynamique de réseau. Il est intéressant aussi de les étudier en fonction de la direction de propagation des phonons et de la température.

Le calcul de  $S(\vec{Q}, \omega)$  impose de déterminer la solution des équations (2-12) et (2-13), donc la connaissance des constantes des forces interatomiques, lesquelles exigent à leur tour le calcul de l'énergie totale du cristal. Il s'agit là de la première étape pour étudier un système, le calcul de l'énergie de l'état d'équilibre du système. Nous avons privilégié l'utilisation de la DFT pour calculer l'énergie d'équilibre et les constantes des forces interatomiques dans nos systèmes.

### 1. L'anharmonicité avec un Oscillateur Harmonique Amorti

La théorie des vibrations du réseau discutée jusqu'ici n'a inclus que les termes quadratiques des déplacements interatomiques dans l'énergie potentielle d'interaction. La théorie harmonique ne permet pas d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux que nous avons rencontrés, en particulier, la largeur des modes, la faible conductivité thermique. Nous mentionnons la largeur des pics observés dans les expériences de diffusion inélastique des neutrons. Cet élargissement des pics est lié au fait que les états propres de l'hamiltonien harmonique ne sont pas des états propres stationnaires du vrai hamiltonien, qui contient des termes anharmoniques. La largeur des pics est une mesure de l'amplitude des termes anharmoniques, qui limitent le temps de vie des phonons. D'autres phénomènes ne s'expliquent pas sans introduire les corrections anharmoniques, les plus importants sont la dilatation thermique des solides et l'existence d'une conductivité thermique non infinie. En complément à cette description, des détails sont données dans les références (17) (18).

Ces effets d'anharmonicité résultent en un décalage en fréquence pour les phonons dans l'état « s » vis à vis de la fréquence harmonique  $\omega_{s,T=0}(\vec{q})$  et en un temps de vie fini  $\tau_s(\vec{q}, T)$  pour ces excitations. En posant  $\omega_s(\vec{q}, T)$  la fréquence renormalisée du phonon « s » à la température T, soit le terme d'amortissement est noté  $\Gamma_s(\vec{q}, T) = 1/(\tau_s(\vec{q}, T))$ , nous développons la fonction de réponse du système notée  $S_s(\vec{Q}, \vec{q}, \omega, T)$  (-1) (19). Elle prend la forme d'un Oscillateur Harmonique Amorti (DHO) pondéré par le facteur de structure inélastique et par le facteur de population  $n(\omega, T)$ , (voir Equ. (2-19)).

$$S_s(\vec{Q}, \omega, T) \propto |F_{\text{ine},s}(\vec{Q}, \vec{q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{q}) \frac{1}{\pi} n(\omega, T) \frac{2 \omega \Gamma_s(\vec{q}, T)}{(\omega^2 - \omega_s(\vec{q})^2)^2 + 2 \omega \Gamma_s(\vec{q})} \quad (2-19)$$



Dans les CMAs, nous avons à haute énergie et notamment dans le domaine des vibrations des modes optiques des composantes spectrales très larges. Ces composantes ne sont pas considérées comme un seul mode de vibration qui est élargi mais représentatives d'une distribution d'un grand nombre de modes de vibration. Dans ce cas la fonction  $S(\vec{Q}, \omega)$  est décrite par une distribution de plusieurs modes de vibrations. La détermination d'un mode unique et amorti caractérisée par un profil de DHO est très difficile. Dans les mesures expérimentales, il est possible d'observer dans la limite des bandes acoustiques et optiques ce profil DHO.

Jusqu'à présent ce profil en DHO n'a pas été observé expérimentalement dans les CMAs. À partir des simulations atomistiques, il est possible de rendre compte des effets d'anharmonicité dans les vibrations atomiques. Dans ce cas nos études ont porté sur une approche numérique combinant la dynamique moléculaire et des potentiels adaptés pour rendre compte des effets d'anharmonicité dans ces structures complexes et notamment sur les approximants cristallins.

## 2. Caractérisation des modes dans un cristal

À présent nous résumons les résultats et les notions que nous avons développé sur le concept des modes de propagation des phonons dans l'étude de la dynamique de réseau.

- i. La matrice dynamique pour un vecteur  $\vec{q}$  donné, est de dimension  $3N_{\text{atomes}} \times 3N_{\text{atomes}}$  et possède  $3N_{\text{atomes}}$  valeurs propres, avec  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atome dans la maille unitaire. En utilisant des conditions aux limites de Born-von Karman (voir Equ. (2-20)), nous trouvons  $N/N_{\text{atomes}}$  vecteurs dans la première zone de Brillouin. Il y a  $3N_{\text{atomes}}$  valeurs propres pour  $N/N_{\text{atomes}}$  vecteurs  $\vec{q}$  lesquels correspondent bien à un système de  $3N_{\text{atomes}}$  équations différentielles couplées.

$$\vec{q} = (n_x \frac{2\pi}{L}, n_y \frac{2\pi}{L}, n_z \frac{2\pi}{L}) \quad , \text{ où } n \text{ est un entier} \quad (2-20)$$

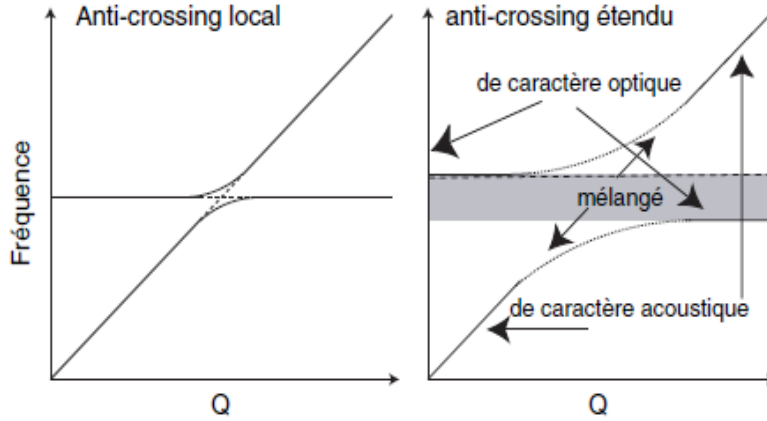
- ii. Il suffit d'étudier les vecteurs  $\vec{q}$  dans la première zone de Brillouin (BZ). Tout vecteur hors de la première zone de Brillouin ne produira que des solutions équivalentes.
- iii. La matrice dynamique est hermitienne (voir Equ. (2-21)), ceci implique que les valeurs propres, notées  $\omega_j^2$  de la matrice dynamique sont réelles.

$$D_{i,j}(\vec{q}) = D_{i,j}^*(\vec{q}) \quad (2-21)$$

- iv. Les vecteurs propres  $\vec{e}_j(\vec{q})$  de dimension  $3N_{\text{atomes}}$  décrivent, pour chaque vecteur  $\vec{q}$  et pour chaque valeur propre  $\omega_j$ , un terme de déplacement dans la maille primitive. Les vecteurs  $\vec{e}_j(\vec{q})$  sont en général complexes. Ils décrivent à la fois les relations de position et de phase.
- v. Ceci nous amène directement au concept de surface de dispersion. Pour chaque valeur de  $\vec{q}$  nous avons  $3N_{\text{atomes}}$  fréquences  $\omega_j(\vec{q})$ , qui sont liées à  $3N_{\text{atomes}}$  modes de vibrations caractérisés chacun par un vecteur propre  $\vec{e}_j(\vec{q})$ . Le vecteur  $\vec{q}$  étant un paramètre quasi-continu, les fréquences  $\omega_j(\vec{q})$  forment  $3N_{\text{atomes}}$  surfaces de dispersion de dimension trois dans l'espace à quatre dimensions ( $\omega, q_x, q_y, q_z$ ). Si nous coupons ces surfaces le long d'une direction, nous obtenons  $3N_{\text{atomes}}$  courbes de dispersion.
- vi. La symétrie, autre que la symétrie de translation, du cristal peut imposer que plusieurs fréquences, ou même deux courbes de dispersion le long d'une direction de haute symétrie, doivent coïncider. Ce phénomène est connu sous le nom de dégénérescence. Il est dû à la symétrie qui lie les atomes entre eux et de cette façon établit des relations entre les éléments correspondants de la matrice dynamique.
- vii. La symétrie autre que la symétrie de translation, ne crée pas seulement des dégénérescences, mais impose aussi ses conditions aux vecteurs propres. Par exemple quand nous sommes confrontés à un cristal dont chaque atome est un centre d'inversion. Chaque atome étant invariant sous l'action de l'inversion, les vecteurs propres peuvent être choisis réelles et de manière à remplir la condition suivante :

$$\overrightarrow{e_j(\vec{q})} = \overrightarrow{e_j^*(\vec{q})} \quad (2-22)$$

- viii. Si le vecteur  $\vec{q}$  a un sens et une direction arbitraire, il n'y a pas de symétrie spéciale et donc pas de dégénérescence requise par la symétrie. Toute "dégénérescence" serait donc "accidentelle". En d'autres termes, les constantes de forces seraient telles que pour un point  $\vec{q}$ , deux modes coïncident en fréquence mais que le moindre changement de ces forces, permis par la symétrie, lèverait cette dégénérescence. Dans ce cas, la probabilité de cette dégénérescence est pratiquement nulle. Les branches de dispersion se "repoussent" et nous parlons d'anti-croisement (Figure 2-5).
- ix. L'anti-croisement est la situation normale partout dans la zone de Brillouin en dehors des directions ou des points de haute symétrie. Les surfaces de dispersion ne s'interpénètrent donc pas en dehors de ces directions. Nous pouvons dénombrer clairement les surfaces de dispersion.
- x. Si nous choisissons une direction particulière, seul un mode acoustique aura les déplacements dans la direction de  $\vec{q}$ . Si cette direction coïncide, par exemple avec x ce sera le mode numéro 1 de la matrice dynamique. Nous l'appellerons "mode acoustique longitudinal". Pour les deux autres modes, les atomes se déplacent selon y ou z, *i.e.* perpendiculairement à la direction du vecteur  $\vec{q}$ . Nous les appellerons "modes acoustiques transverses".
- xi. Quand un mode optique de basse fréquence croise un mode acoustique dans une direction arbitraire, les deux modes vont, d'après le principe de J. von Neumann, se repousser. Mais attention : selon le degré d'hybridation entre eux les deux modes, ils vont préserver ou non leur caractère, donné par leur vecteur propre (Figure 2-5).



*Figure 2-5 : Explication schématique du croisement pour deux branches de dispersion, l'une acoustique et l'autre optique. Si les deux courbes de dispersion partagent la même symétrie, la probabilité pour qu'elles se croisent sans se repousser tend vers zéro. Néanmoins, le degré de répulsion dépendra des détails du système. Il pourra varier d'une répulsion faible et donc très locale à une répulsion forte donc anti-crossing étendue. Si la répulsion est forte (anti-crossing étendu), les modes vont changer leur caractère d'origine à la suite de l'intersection. Par exemple, la branche basse aura un vecteur de polarisation acoustique jusqu'au point d'intersection et de plus en plus optique au-delà. L'inverse sera vrai pour la branche haute. La figure a été présentée dans l'ouvrage de H. Schober et al. (6)*

- xii. La périodicité des surfaces de dispersion implique qu'elles ont une pente nulle en bord de la zone de Brillouin ainsi qu'en centre de zone sauf dans les cas exceptionnels où elles seraient dégénérées.

$$\vec{\nabla}\omega_j(\vec{q}) = 0 \quad (2-23)$$

Comme la densité des états est la projection de toutes les surfaces de dispersion sur l'axe d'énergie (voir Equ. (2-24)). Il est évident que les contributions fortes seront obtenues pour des régions

de  $\vec{q}$  dans lesquelles la fréquence ne change que très peu avec  $\vec{q}$ , ce qui donne la contribution d'une surface de dispersion  $S_j(\vec{q})$  à la densité des états.

$$g(\omega) = \sum_j \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|v_{\omega_j(\vec{q})}|} \quad (2-24)$$

L'intégrale doit être évaluée sur toutes les zones de Brillouin  $\omega_j(\vec{q})$ . Les points pour lesquels  $v_{\omega_j(\vec{q})}$  est égale à zéro constituent des singularités, qui sont néanmoins intégrables à trois dimensions. Elles sont connues sous le nom de "Singularités de Van Hove". Il est évident que les singularités qui apparaissent en bord de zone vont dominer la densité des états puisque la surface d'intégration y est maximale. Les singularités en centre de zone ne concernent normalement qu'une petite partie de l'espace réciproque et contribuent faiblement à la densité des états. Ce n'est pas le cas pour des systèmes à une dimension, car dans ce cas les contributions en centre de zone et en bord de zone contribuent de la même façon. Les singularités de Van Hove et la dépendance en  $\omega^2$  pour les modes acoustiques dans un système tridimensionnel définissent déjà bien la forme de la densité des états dans des systèmes simples.

### 3. Les fonctions d'ondes et les états propres

Pour étudier la dynamique de réseau, il est nécessaire de calculer les fréquences et des vecteurs propres des états propres à partir de la matrice dynamique. Les états propres sont caractéristiques de l'Hamiltonien (voir Equ. (2-25)), ci-dessous :

$$H = \sum_{\vec{k} \in ZB} \sum_{j=1}^{3n} \hbar \omega_j(\vec{k}) \left( \vec{a}_j^\dagger(\vec{q}) \vec{a}_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (2-25)$$

La différence par rapport à l'opérateur plus général, qui ne prend pas en compte la symétrie de translation, réside dans le fait que les fonctions propres s'obtiennent ici dans une base d'ondes planes. La base complète des fonctions d'onde s'obtient par produit direct des fonctions (voir Equ. (2-26)) pris sur tous les vecteurs d'ondes  $\vec{q}$ . Le niveau des excitations (voir Equ. (2.27)) indique pour chaque oscillateur, caractérisé par le vecteur propre  $\vec{q}$  et l'indice de surface de dispersion j, le niveau des excitations dans lequel il se trouve. Ainsi nous définissons l'énergie totale du système dans une superposition des états stationnaires (voir Equ. (2-28)).

$$|n_1(\vec{q}), \dots, n_j(\vec{q})\rangle \quad (2-26)$$

$$n_j(\vec{q}) = \langle a_j^\dagger(\vec{q}) a_j(\vec{q}) \rangle \quad (2-27)$$

$$E = \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{3n} \hbar \omega_j \left( n_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (2-28)$$

Dans notre système global, nous pouvons voir que l'oscillateur est un réservoir capable de recevoir des excitations appelées phonons. L'état d'excitation est exprimé avec un terme d'occupation noté  $n_j(\vec{q})$  i.e. en fonction du nombre des phonons présents au niveau j. Au lieu de dire que "le mode (j,  $\vec{q}$ ) se trouve dans un état excité  $n_j(\vec{q})$ ", nous parlons de "la présence  $n_j(\vec{q})$  de phonons de type (j,  $\vec{q}$ ) dans le cristal". Créer un phonon équivaut à augmenter l'état correspondant d'un niveau. Annihiler un phonon équivaut à baisser l'état correspondant d'un niveau. Il faut néanmoins être prudent et ne pas oublier que chaque état excité a sa propre personnalité décrite en termes de fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique dans les coordonnées normales. Une remarque importante, quand nous créons un phonon à partir de l'état fondamental, nous ne produisons pas le même changement dans le système que quand nous créons le même phonon en partant d'un état déjà excité.

Pour résumer, les caractéristiques des phonons sont :

- i. Un phonon est par définition étendu sur tout le cristal. Cela ne veut pas dire que tous les atomes doivent participer. Le taux de participations reste néanmoins toujours très élevé et ne peut pas descendre en dessous de  $1/N_{\text{atomes}}$  ou  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes par maille. Parfois ce rapport  $1/N_{\text{atomes}}$  est petit notamment dans les systèmes complexes.

- ii. Un phonon est décrit avec une onde plane (voir Equ. (2-29)). Pour obtenir des modes stationnaires, il faut superposer les phonons à  $(\vec{q})$  avec ceux à  $(-\vec{q})$ . Nous aurions pu diagonaliser dès le début l'Hamiltonien dans la base de ces modes. Néanmoins les ondes planes et leur représentation complexe rendent le formalisme beaucoup plus simple.

$$\Psi(\vec{r}, t) = A (\cos(\vec{r} \cdot \vec{q} - \omega t) + i \sin(\vec{r} \cdot \vec{q} + \omega t)) = A e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2-29)$$

## V. Les Phonons dans un système quasipériodique 3D

La description des excitations élémentaires dans un cristal repose sur les concepts d'ondes de Bloch et de zone de Brillouin. Ces deux concepts s'appuient sur l'existence de la périodicité du réseau. Dans un système ne possédant pas la symétrie de translation, ces deux concepts perdent leur validité. Pour un quasicristal, la cellule unitaire est de taille infinie dans l'espace physique. La zone de Brillouin est alors un point dans l'espace réciproque. Dans ce cas la dynamique de réseau se heurte à la résolution d'un système de  $3N_{\text{atomes}}$  équations de mouvement couplées entre elles, où  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre total d'atomes dans le système ( $N_{\text{atomes}} \rightarrow \infty$ ).

Un quasicristal est tout de même un système ordonné à grande distance. Les symétries du quasicristal sont décrites dans un espace à  $n$  dimensions ou  $n \geq 3$ . Dans ce superspace nous définissons des groupes d'espaces et des groupes ponctuels, lesquels permettent de représenter un réseau périodique. Cette périodicité restaurée dans un espace de dimension supérieure permet de généraliser les concepts de zone de Brillouin. Par contre la notion d'onde de Bloch n'a pas été prouvée pour les quasicristaux.

Il est possible d'intégrer la notion de pseudo-zone de Brillouin pour étudier les grandes longueurs d'onde avec un modèle périodique dans une dimension supérieure. Cette notion de pseudo-zone de Brillouin a été définie par K. Niizeki en 1989 (19). Pour voir les possibilités de cette PZB nous devons considérer que nous sommes à la limite des grandes longueurs d'onde et définir une approximation continue. Maintenant, nous pourrions visualiser et comparer notre cristal aperiodique fini comme une structure infinie mais périodique.

### 1. Quasicentres de zone et quasibords de zone

Pour la symétrie icosaédrique, dans l'espace de dimension supérieure, nous définissons le quasicristal comme un réseau périodique dont la cellule unitaire est un cube de dimension 6 agrémenté par des surfaces atomiques 3D. La structure est obtenue dans l'espace physique noté  $E_{//}$  par une coupe en 3 dimension de l'espace  $E_{6D}$ . L'espace réciproque physique du quasicristal noté  $E_{//}^*$ , est obtenu par projection du réseau réciproque cubique simple  $E_{6D}^*$ . La zone de Brillouin dans l'espace  $E_{6D}^*$  est un cube de dimension 6. K. Niizeki et *al.* (20) ont défini un ensemble de points de haute symétrie dans l'espace réciproque  $E_{6D}^*$ . Ces points permettent d'évaluer les contours de cette zone de Brillouin. Ces points sont localisés respectivement sur le centre, les sommets, les milieux des faces et les milieux des arêtes de la zone de Brillouin à 6 dimensions. Ils ont des coordonnées avec 6 indices respectifs (000000), (hhhhhh), (h00000), (0hhhhh), (000hhh), (hhh000), (0000hh) et (hh0000) dans l'espace  $E_{6D}^*$  avec  $h$  est un demi-entier. De plus ils ont trouvé que des points critiques dans la relation de quasi-dispersion apparaissent à ces points. D'ailleurs la relation de quasi-dispersion se reproduit quasi-périodiquement partout dans l'espace réciproque. La projection de ces points dans l'espace réciproque 3D du quasicristal définit un ensemble  $\{\vec{q}_0\}$  regroupant ces points particuliers, tel que cet ensemble est  $\{\vec{q}_0\} = \{\{\Gamma\}, \{R\}, \{X2\}, \{M2\}, \{X3\}, \{M3\}, \{X5\}, \{M5\}\}$ . Les points  $\{\Gamma\}$  correspondent aux positions des pics de Bragg.

Pour les phonons, les points  $\{\Gamma\}$  jouent le rôle de centres de zone de Brillouin. A ces points, les intensités des modes acoustiques sont proportionnelles à l'intensité  $S(\{\Gamma\}, \vec{Q})$  des pics de Bragg dont elles émanent. Les points  $\{\{R\}, \{X2\}, \{M2\}, \{X3\}, \{M3\}, \{X5\}, \{M5\}\}$  jouent le rôle de quasibords de zone. En ces points, la quasi-relation de dispersion des modes acoustiques devient plate ( $\partial\omega/\partial q = 0$ ). Cette remarque a été montrée par J. Hafner et *al.* (21). Les modes en bords de zone sont stationnaires avec une intensité proportionnelle à  $S_{\text{optique}}(\vec{Q})$ . Les quasi-bords de zone sont le lieu d'une ouverture d'une bande interdite représentée par un gap. L'amplitude du gap est proportionnelle à l'amplitude de diffusion  $S(\vec{Q})$  au point  $\vec{Q}_{\text{Bragg}} = 2 \cdot \vec{q}$  où le vecteur  $\vec{q}$  pointe un quasi-bord de la zone de Brillouin à partir du centre de zone  $\{\Gamma\}$ . D'autres publications ont aussi décrit les caractéristiques de la zone de Brillouin

et de ces points de hautes symétries pour les quasicristaux. Dans l'étude d'A. P. Smith et *al.* (22), ils ont examiné les propriétés électroniques d'un métal présentant une structure quasicristalline. Ils observent l'apparition d'écarts de bande associés à chaque vecteur du maillage de la pseudo zone de Brillouin. Ceci entraîne des singularités tant dans la densité des états vibrationnels mais également dans les propriétés électroniques. De même les études de J. P. Lu et *al.* (23) (24), ont montré que l'emplacement des bandes interdites peut être indexé suivant le vecteur du réseau réciproque en relation avec les positions de Bragg dans le spectre de diffraction du quasicristal.

## 2. Ondes de Bloch et espace de dimension supérieure

Les déplacements atomiques ont un sens physique que dans l'espace physique  $E_{//}$ . Mais ces déplacements peuvent être également décrits dans l'espace de dimension supérieure. Soit une surface atomique  $\Omega_n$  à la position centrée  $\vec{R}_n = (\vec{R}_{//,n}, \vec{R}_{\perp,n})$  dans l'espace de dimension supérieure (25) (26). La surface atomique est parallèle à l'espace perpendiculaire  $E_{\perp}$  et de dimension finie. L'espace physique est défini par l'équation d'une droite,  $\vec{R}_{\perp} = y$ . Pour visualiser, nous pouvons nous reporter à la description de la chaîne de Fibonacci du chapitre (1).

Soit  $\vec{u}_{p,n}(\vec{R}_{p,n}, t)$  est le déplacement au temps  $t$  de l'atome  $p$  sur la surface  $\Omega_n$  à la position  $\vec{R}_{p,n} = \vec{R}_n + \vec{R}_{\perp,p}$ . Ce déplacement est nul si  $\vec{R}_{\perp,n} + \vec{R}_{\perp,p}$  tombe en dehors de la surface  $\Omega_n$  i.e. si  $(\vec{R}_{\perp,p}, \vec{R}_{\perp,n}) \notin \Omega_n$ . Par ailleurs la surface atomique intercepte l'espace physique réel que si  $y \in \Omega_n$ , donc  $\vec{R}_{\perp,n} \in \Omega_n$ .

Le champ des déplacements  $\vec{u}_{p,n,y}(\vec{R}_{\perp,p}, t)$  décrit par des oscillations, les mouvements de faible amplitude de l'atome  $p$  autour de sa position d'équilibre  $\vec{R}_{\perp,p}$ . Les composantes de ce champ de déplacement sont parallèles à l'espace physique. Ensuite un mode de vibration est caractérisé par les déplacements des atomes participant à ce mode «  $s$  » (voir Equ. (2-30)) mais également par un vecteur d'onde  $\vec{q}$  dans la zone de Brillouin 6D et aussi avec une pulsation  $\omega_s(\vec{q})$ .

$$U_s(\vec{R}_{p,n}, t) = \Re \{ e_{p,s,\vec{q}}(\vec{R}_{\perp,p} + \vec{R}_{\perp,n}) \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{p,n} - \omega_s(\vec{q}) t)) \} \quad (2-30)$$

$$\text{Où} \quad (\vec{R}_{\perp,p} + \vec{R}_{\perp,n}) \in \Omega_n, \vec{q} \in E_{6D}^*.$$

Le vecteur de polarisation  $\vec{e}_{p,s,\vec{q}}$  décrit l'amplitude du déplacement de l'atome  $p$  sur la surface atomique  $\Omega_n$ . Les composantes de ce vecteur sont le long de l'espace physique  $E_{//}$ . Ce vecteur  $\vec{e}_{p,s,\vec{q}}$  est une fonction périodique que nous pouvons décomposer par une série de Fourier :

$$\vec{e}_{p,s,\vec{k}}(\vec{R}_{\perp,p} + \vec{R}_{\perp,n}) = \sum_d A_{p,s,\vec{k},\vec{d}} \exp(i(\vec{d}_{\perp} \cdot (\vec{R}_{\perp,p} + \vec{R}_{\perp,n}))) \quad (2-31)$$

Les déplacements exprimés dans l'espace de dimension supérieure (voir Equ. (2-30)) ont la forme d'une onde de Bloch. Ce n'est néanmoins pas le cas dans l'espace physique où il s'écrit par le produit d'un facteur de phase et d'une fonction quasipériodique. Le vecteur  $\vec{q} \in E_{6D}^*$  quant à lui ne détermine pas de façon unique un état vibrationnel  $(s, \vec{q})$ . Il est encore nécessaire de réduire le problème aux valeurs propres. Mais la description dans l'espace à six dimensions et en fonction de  $\vec{q}$  et  $\omega$  est analogue au cas d'un cristal (voir Equ. (2-32)).

$$\omega^2 A_{p,s,\vec{q},\vec{d}} = \sum_{p'} \sum_{\vec{d}'} C_{p,\vec{d},p',\vec{d}'}^{s,\vec{q}} A_{p',s,\vec{q},\vec{d}'} \quad (2-32)$$

$C_{p,\vec{d},p',\vec{d}'}$  est la matrice dynamique dans l'espace de dimension supérieure. Il s'agit d'une matrice  $3N_{\text{atomes}} \times 3N_{\text{atomes}}$  où  $N_{\text{atomes}} \rightarrow \infty$ . Le nombre de composantes  $A_{p,s,\vec{q},\vec{d}}$  est en effet égal au nombre d'atomes  $p$  sur la surface  $\Omega_n$ . La périodicité dans l'espace 6D permet de donner aux déplacements la forme de fonctions de Bloch dans cet espace mais cela ne nous permet pas de réduire le nombre d'équations de mouvement à résoudre dans l'espace physique.

### 3. Densité des états vibrationnels des phonons pour les phases quasicristallines

La densité généralisée des états vibrationnels (GVDOS) calculée pour les phases quasicristallines est peu structurée et elles montrent 3 à 4 sous bandes. La densité des états révèle une structure fine, dense, avec des pseudo-gaps. Ces pseudo-gaps correspondent, sur les courbes de dispersion, à des ouvertures de gaps en bords de zone au niveau des points de haute symétrie mais également à des ouvertures de gaps conséquentes au croisement des branches de même symétrie. Une remarque importante observée dans les approximants, montre un changement sur la signature de la dynamique de structure dans la direction quasipériodique. Ensuite le nombre de gaps à basse énergie augmente avec l'ordre de l'approximant et l'amplitude des gaps en pseudo-bords de zone diminue considérablement avec la complexité de l'approximant. En plus la structure fine est moins marquée pour des approximants d'ordre supérieur en raison de la dégénérescence d'un très grand nombre de branches optiques. En conséquence, il y a un effet de lissage de la courbe de la GVDOS lors de l'élévation de l'ordre des approximants. Nous avons remarqué que le comportement moyenné de la GVDOS suit une loi quadratique en  $\omega^2$  à basse énergie pour les approximants et aussi pour les phases quasicristallines. Ce point est prédit dans les modèles de type Debye (27).

### 4. Relations de dispersion pour les phases quasicristallines

J. Hafner et *al.* (21) et aussi M. Windisch et *al.* (28) ont prédit la fonction de Bloch spectrale dans les phases quasicristallines. Cette fonction est proportionnelle au facteur de structure dynamique cohérent  $S(\vec{Q}, \omega, T)$  mesuré expérimentalement en diffusion inélastique des neutrons et des rayons X. Par la suite J. Los et *al.* (26) (27) ont déterminé les relations de dispersion  $\omega_s(\vec{Q})$ . Enfin, les études de J. Los et *al.* (29) et de G. Poussigue et *al.* (30) ont déterminé la fonction de diffusion par les neutrons  $S(\vec{Q}, \omega, T)$ . Ces études ont révélé premièrement que près des pics de Bragg intenses  $\{\Gamma\}$ , il y a des modes acoustiques intenses visibles dont la largeur est négligeable. Ces modes ont une dispersion linéaire et quasi-isotrope, l'écart à l'isotropie diminuant avec l'ordre de l'approximant (27). L'intensité des modes acoustiques est proportionnelle à l'intensité des centres de zone dont ils émanent. Par la suite l'intensité de ces modes acoustiques diffusifs décroît suivant une loi en  $Q^2$ .

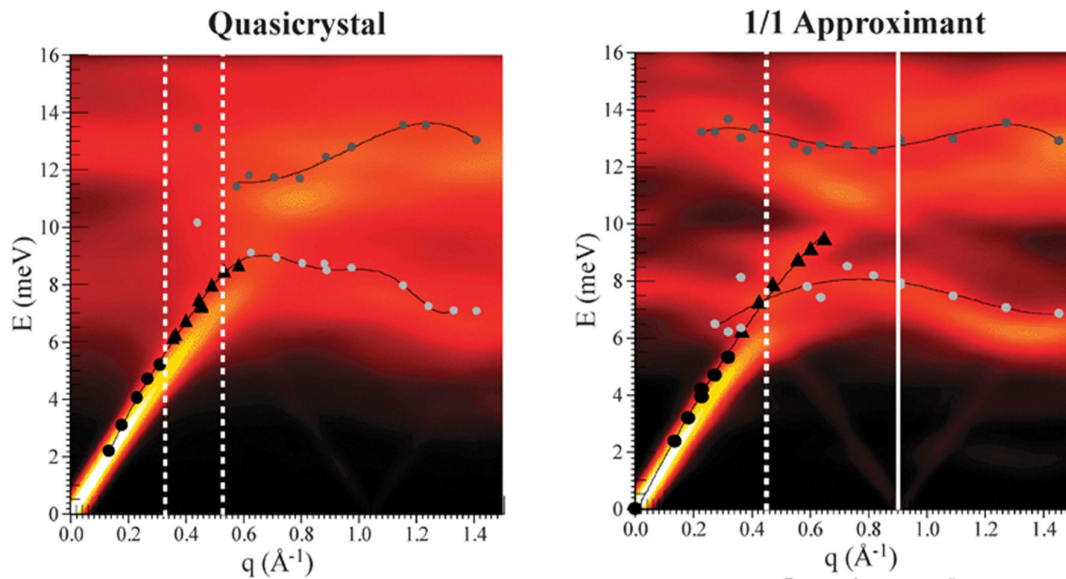
Les modes acoustiques sont mesurables jusqu'en bord de zone et parfois au-delà (27) (28) (29). Ils sont mesurés pour des énergies de l'ordre de 5 meV à 6 meV dans les phases i-Al-Mn (15) et i-Al(Cu)-Li (28) et supérieures à 8 et 9 meV dans la phase i-Al(Zn)-Mg (31). Dans ces phases il y a un grand nombre de branches optiques visibles. Ces modes optiques ont une dispersion non négligeable (15). De plus des modes optiques de mêmes intensités, proches en énergie, donnent un signal élargi (28) (31). Suivant l'axe 2, pour les modes polarisés transversalement, le signal optique intense est composé de bandes avec des modes plats. Suivant la direction pseudopériodique, pour les modes polarisés longitudinalement, ces bandes de modes ont par contre une dispersion non négligeable. En bord de zone, des modes optiques stationnaires sans dispersion sont intenses. Ces modes peuvent donner l'illusion d'une courbure de la dispersion acoustique en ces points aux bords de la pseudo zone de Brillouin. Ainsi deux propriétés remarquables sont venues de ces études théoriques :

- i. la densité des états (électronique ou vibratoire) présente un nombre infini d'écarts avec la structure des approximants.
- ii. Dans une certaine gamme d'énergie les états vibrationnels sont critiques: ils sont ni prolongés comme dans une structure périodique simple, ni localisés comme dans des cristaux.

Plusieurs quasicristaux ont été étudiés expérimentalement comme la phase icosaédrique AlCuFe (32) (33) (34) (35), AlLiCu (36) (37), AlPdMn (38) (39), Zn-Mg-Y (40) et plus récemment sur Zn-Sc (41) et la phase décagonale AlNiCo (42). Pour toutes ces phases, nous observons un mode acoustique bien défini pour les vecteurs d'onde plus petits que  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ . La largeur mesurée de ce phonon acoustique est limitée par la résolution instrumentale dans la partie linéaire de la dispersion. Dans la gamme de  $0.3$  à  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  nous observons un élargissement rapide de l'excitation tandis que la courbe de dispersion se courbe (38) (40) (42) (43). Ceci correspond généralement au croisement de la branche acoustique avec une large bande d'excitations optiques non dispersives avec une ouverture d'un pseudo-gap comme montré dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc (Figure 2-6-a). À haute énergie, la largeur mesurée (FWHM = 3 meV) pour les excitations des modes optiques non dispersifs sont généralement observés. Pour faire

référence à la structure, l'échelle de longueur caractéristique extraite du libre parcours des phonons, donc de la largeur du mode du phonon acoustique en PBZB donne un vecteur d'onde de 1 à 2 nm *i.e.* de l'ordre du diamètre des groupes atomiques décrivant ces structures.

Dans Zn-Mg-Sc une comparaison détaillée entre la phase quasicristalline icosaoédrique et l'approximant périodique 1/1 a été effectuée (Figure 2-6) (41). Ce système est particulièrement intéressant puisque les deux phases sont décrites par le même arrangement de cluster dans un réseau du type bcc dans approximant 1/1 et sur un maillage quasipériodique pour le quasicristal (44). Il y a une grande similitude sur les courbes de dispersion mesurées (lignes pointillées) et les calculs (courbe en couleurs), mais il demeure des différences. En particulier le pseudo-gap entre la branche acoustique et optique est plus grand et mieux défini dans l'approximant 1/1 que dans le quasicristal. Nous l'expliquons par la présence de deux PZB dans le quasicristal par opposition à une seul PZB dans l'approximant, comme montré par les lignes pointillées verticales dans les figures ci-dessous.



**Figure 2-6 :** Courbes de dispersion mesurées et calculées dans la phase icosaoédrique Zn-Mg-Sc et l'approximant périodique Zn-Sc. Les triangles remplis correspondent aux mesures des excitations acoustiques, tandis que les cercles gris correspondent aux excitations optiques. La courbe colorée correspond à la simulation de dynamique de réseau (41) (48). Il s'agit de l'une des premières études à montrer la cohérence des calculs avec des potentiels semi-empiriques pour calculer les courbes de dispersions dans des phases complexes.

Deux articles ont aussi montré cette comparaison sur les courbes de dispersion. Dans l'article de H. Euchner et *al.* (45) sur l'approximant  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  avec la comparaison des mesures IXS et des calculs de dynamique de réseau. Il y a aussi l'article de P. Brommer et *al.* (47) avec une comparaison sur la propagation des modes dans la phase  $\text{MgZn}_2$  obtenu par les mesures INS et les calculs de dynamique moléculaire.

En résumé, nous pouvons définir une synthèse des principaux résultats sur les structures présentant une géométrie complexe. Dans la limite des grandes longueurs d'onde, les modes de vibrations ont le même comportement que dans les cristaux périodiques donc ayant une dispersion linéaire, aucune largeur intrinsèque et un facteur de structure corrélé au facteur de structure du pic de Bragg dont ils émanent. Des pseudo-zones de Brillouin peuvent être définies autour des pics de Bragg fort et les modes acoustiques présentent un caractère propagatif. Dans cette limite, les états vibrationnels se comportent comme s'ils étaient étendus. Pour les plus grandes valeurs de  $\vec{q}$  (et des longueurs d'onde plus faible) nous sommes plus sensibles aux détails microscopiques de la structure. Dans ce régime les données rassemblées, sont généralement fittées avec un oscillateur harmonique amorti, qui montre un facteur d'amortissement. La dispersion des phonons montre une augmentation de la largeur du pic si  $\vec{q}$  augmente et en même temps il y a une diminution de l'intensité qui est observée. Ceci semble être lié à

une diffusion du signal. Beaucoup de processus différents peuvent mener à cet élargissement du signal inélastique. Cela peut être la signature d'une certaine anharmonicité. Nous pouvons aussi supposer que plusieurs modes soient dégénérés en raison de la pseudo-localisation. Pour plus de détail nous nous reportons à la publication de M. Quilichini et T. Janssen (35).

Actuellement il y a deux théories sur l'évolution associée aux modes acoustiques qui s'élargissent rapidement pour des valeurs de  $\bar{q}$  croissantes. Premièrement G. Poussigue *et al.* (30) attribuent cet élargissement des modes acoustiques à une localisation spatiale des modes. Par contre de M. de Boissieu *et al.* (46) invoquent une interaction entraînant un transfert d'énergie donc de paquet de phonons des modes acoustiques vers les modes optiques aux plus basses énergies. Nous verrons dans la suite que l'explication de l'élargissement du phonon acoustique doit faire intervenir ces deux explications.

## **VI. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons mis l'accent sur la dynamique de réseau et les phonons. Avec la dynamique de réseau, nous caractérisons les modes de vibrations. En utilisant la dynamique de réseau dans l'approximation harmonique, nous calculons la matrice dynamique. La diagonalisation de cette matrice donne les fréquences et vecteur propres des modes de vibrations. Ces paramètres permettent de décrire les déplacements relatifs des atomes.

Dans la dynamique de réseau nous calculons les courbes de dispersion des phonons. Elles rendent compte de la propagation des phonons dans la structure. Ainsi l'étude des courbes de dispersion des phonons permet de donner le lien entre la structure et la dynamique de réseau. D'ailleurs, les modes de vibrations reflètent parfaitement les vibrations des atomes. Nous pouvons observer sur la dispersion des modes de vibrations et en étudiant ces modes la relation avec la structure locale. Nous avons introduit les modes de Rattling ou de défaut de masse qui sont des notions permettant d'indiquer un mode localisé dans les cages.

Nous avons montré que l'étude des courbes de dispersion des phonons peut aussi être étendue aux systèmes complexes comme les quasicristaux. Les études expérimentales ont permis de rendre compte de la dispersion des phonons dans les quasicristaux. En plus elles ont montré que les observations des phonons dans les quasicristaux semblent aussi être observées pour les approximants. La difficulté dans ces systèmes réside dans la compréhension sur le comportement des modes de vibrations et les courbes de dispersion des phonons. L'approche expérimentale et les simulations atomistiques sur les approximants sont des voies pertinentes pour obtenir une représentation plus évidente sur la dispersion des phonons. En conséquence, il s'agit d'une bonne approche pour comprendre la dynamique de réseau dans les CMAs.

Dans la dynamique de réseau il sera important de comprendre la nature des modes de vibrations comme le couplage des modes de vibrations et l'élargissement des modes acoustiques. Il sera très intéressants de repérer quels modes sont couplés. Ensuite le caractère des modes de vibrations harmonique ou anharmonique de ces modes est aussi important pour comprendre la propagation et la durée de vie des phonons. Enfin l'étude de la dynamique de réseau via les phonons permet de comprendre des propriétés de transport des solides. Dans le chapitre suivant nous introduirons ces propriétés de transport en lien avec les phonons.



## VII. Bibliographie

1. **Frenkel, J.** *Wave mechanics*. s.l. : Tisomo. Phys., Oxford University Press, 1936.
2. **Dove, M. T.** *Introduction to Lattice Dynamics*. s.l. : Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.
3. **Lundstrom M.** *Fundamentals of Carrier Transport*. Second Edition, Cambridge University, Press, Cambridge, 2000.
4. **P. Debye.** Zur theorie der spezifischen wärmen. *Ann. Physik*. 1912, Vol. 344, p. 789-840.
5. **A. Einstein.** Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. *Ann. Physik*. 1907, Vol. 327.
6. **H. Schober, S. Petit, S. Rols.** *Les excitations dans la matière condensée. Vibrations et phonons*. s.l. : Editions de Physique, 2009.
7. **R. Lortz, R. Viennois, A. Petrovic, Y.Wang, P. Toulemonde, C. Meingast, M. M. Koza, H. Mutka, A. Bosak, A. San Miguel.** Phonon density of states, anharmonicity, electron-phonon coupling, and possible multigap superconductivity in the clathrate superconductors  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  and  $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{10}$  : factors behind the large difference in  $T_c$ . *Physical Review B*. 2008, Vol. 77, pp. 204-507.
8. **H. Schober, H. Itoh, A. Klapproth, V. Chihaiia, W.F. Kuhs.** Guest-host coupling and anharmonicity in clathrate hydrates. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*. 2003, Vol. 12, pp. 41-49.
9. **Stoneham, A.M.** *Theory of defects in solids* . s.l. : Oxford University Press, Oxford, 1985.
10. **D.W. Taylor, A.A. Maradudin, G.K. Horton.** *Dynamics of impurities in crystals*. s.l. : Dynamical Properties of Solids, North Holland Amsterdam, 1975. pp. 285-384.
11. **Harrison, A.W.** *Solid State Theory*. s.l. : McGraw-Hill, New York, 1970.
12. **A.J. Sievers, S. Takeno.** Isotope shift of a low-lying lattice resonant mode. *Phys. Rev.* 1965, Vol. 140, pp. 10-31.
13. **H. Schober, W. Paulus, J. Meinnel.** *Spectroscopie neutronique, un outil idéal pour le scientifique des matériaux*. s.l. : J. de Physique IV Edition de physique : SFN, 2003. p. 173. vol 103.
14. **R.M. Cunnigham, L.D Muhlestein, W.M. Shaw, C.W. Tompson.** Investigation of in-band resonant modes in Cr-W alloys by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*. 1970, Vol. 2, pp. 48-64.
15. **R.M. Nicklow, P.R. Vijayareghavan, H.G. Smith, M.K. Wilkinson.** Observation of localized vibrations in Cu-4% Al by coherent inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.* 1968, Vol. 20, pp. 12-45.
16. **A.D. Caplin, G. Grüner, J.B. Dunlop.**  $\text{Al}_{10}\text{V}$ : An Einstein solid. *Phys. Rev. Lett.* 1973, Vol. 30, pp. 11-38.
17. **A.D. Caplin, L.K. Nicholson.** The strange case of  $\text{Al}_{10}\text{V}$  well defined local modes in a metallic solid. *J. Phys. F: Metal. Phys.* 1978, Vol. 8, pp. 51-75.
18. **G.J. Legg, P.C. Lanchester.** The low temperature thermal expansion of  $\text{Al}_{10}\text{V}$ . *J. Phys. F: Metal. Phys.* 1978, Vol. 8, pp. 21-25.
19. **Niizeki, K.** A classification of special points of icosahedral quasilattices. *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1989, Vol. 22(20), pp. 4295-4302.
20. **K. Niizeki, T. Akamatsu.** Special points in the reciprocal space of an icosahedral quasicrystal and the quasi-dispersion relation of electrons. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1990, Vol. 2(12), pp. 27-59.
21. **J. Hafner, M. Krajci.** *Elementary Excitations and Physical properties, in Physical properties of quasicrystals*. s.l. : Z. M. Stadnik, Springer Berlin, 1999.

22. **A. P. Smith, N. W. Ashcroft.** *Phys. Rev. Lett.* 1987, Vol. 59 (12), pp. 13-65.
23. **J. P. Lu, J. L. Birman.** Electronic structure of a quasiperiodic system . *Physical Review B.* 1987, Vol. 36(8), pp. 44-71.
24. **J. P. Lu, J. L. Birman.** Acoustic-wave propagation in quasiperiodic, incommensurate, and random systems. *Physical Review B.* 1988, Vol. 38(12), pp. 8067-8075.
25. **Quilichini, M.** *Phonon excitations in quasicrystals.* s.l. : Reviews of Modern Physics, 1997. p. 277. Vol. 69(1).
26. **Los, J. H.** *An approach to the lattice dynamics of quasicrystals.* s.l. : Thesis, Katholieke Universiteit, Nijmegen, The Netherlands, 1992.
27. **J. Los, T. Janssen, F. Gähler.** The phonon spectrum of the octagonal tiling . *International Journal of Modern Physics B.* 1993, Vol. 7, pp. 1505-1525.
28. **M. Windisch, J. Hafner, M. Krajčí, M. Mihalkovič.** Structure and lattice dynamics of rational approximants to icosahedral AlCuLi. *Physical Review B.* 1994, Vol. 49(13), pp. 8701-8718.
29. **J. Los, T. Janssen.** Lattice dynamics of three-dimensional quasi-crystals . *Journal of Physics: Condensed Matter* . 1990, Vol. 2(48), pp. 9553-9568.
30. **G. Poussiguet, C. Benoit, M. De Boissieu, R. Currat.** Inelastic neutron scattering by quasi-crystals: A model for icosahedral Al-Mn; for AlMnPd comparison with the experimental results. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1994, Vol. 6(3), pp. 659-680.
31. **J. Hafner, M. Krajci.** Propagating and confined vibrational excitations in quasicrystals. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1993, Vol. 5(16), pp. 24-89.
32. **M. Quilichini, G. Heger, B. Hennion, S. Lefebvre, A. Quivy.** Inelastic neutron scattering study of acoustic modes in a monodomain AlCuFe quasicrystal. *J. Phys.* 1990, Vol. 51, pp. 1785-1790.
33. **M. Quilichini, B. Hennion, G. Heger, S. Lefebvre, A. Quivy.** Inelastic neutron scattering study of icosahedral AlFeCu quasicrystal. *J. Phys. II.* 1992, Vol. 2, pp. 125-130.
34. **M. Quilichini, B. Hennion, G. Heger.** Inelastic neutron scattering study of icosahedral AlFeCu quasicrystal. *J. Non-Cryst. Solids.* 1993, Vol. 153, pp. 568-572.
35. **M. Quilichini, T. Janssen.** Phonon excitations in quasicrystals . *Reviews of Modern Physics* . 1997, Vol. 69 (1), pp. 227-314.
36. **A. I. Goldman, C. Stassis, R. Bellissent, H. Mouden, N. Pyka, F. W. Gayle.** Inelastic-neutron-scattering measurements of phonons in icosahedral AlLiCu. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1991, Vol. 43, pp. 8763-8767.
37. **A. I. Goldman, C. Stassis, M. de Boissieu, R. Currat, C. Janot, R. Bellissent, H. Mouden, F. W. Gayle.** Phonons in icosahedral and cubic AlLiCu. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1992, Vol. 45, pp. 10280-10291.
38. **M. de Boissieu, M. Boudard, R. Bellissent, M. Quilichini, B. Hennion, R. Currat, A. I. Goldman, C. Janot.** *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993, Vol. 5, pp. 4945-4966.
39. **M. Boudard, M. de Boissieu, S. Kycia, A. I. Goldman, B. Hennion, R. Bellissent, M. Quilichini, R. Currat, C. Janot.** Optic modes in the AlPdMn icosahedral phase . *J. Phys.: Condens. Matter.* 1995, Vol. 7, pp. 7299-7308.
40. **K. Shibata, R. Currat, M. de-Boissieu, T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai.** Dynamics of the ZnMgY icosahedral phase. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002, Vol. 14, pp. 1847-1863.
41. **M. de Boissieu, S. Francoual, M. Mihalkovic, K. Shibata, A. Q. R. Baron, Y. Sidis, T. Ishimasa, D. Wu, T. Lograsso, L. P. Regnault, F. Gähler, S. Tsutsui, B. Hennion, P. Bastie, T. J. Sato, H. Takakura, R. Currat, A. P. Tsai.** Lattice dynamics of the Zn-Mg-Sc icosahedral quasicrystal and its Zn-Sc periodic 1/1 approximant. *Nat. Mater.* 2007, Vol. 6, pp. 977-984.

42. **F. Dugain, M. de Boissieu, K. Shibata, R. Currat, T. J. Sato, A. R. Kortan, J.-B. Suck, K. Hradil, F. Frey, A. P. Tsai.** Inelastic neutron scattering study of the dynamics of the AlNiCo decagonal phase. *Eur. Phys. J. B.* 1999, Vol. 7, pp. 513–516.
43. **M. de Boissieu, R. Currat, S. Francoual, E. Kats.** Sound-mode broadening in quasicrystals: A simple phenomenological model. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, Vol. 69(5), pp. 977-983.
44. **H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A. P. Tsai.** Atomic structure of the binary icosahedral Yb–Cd quasicrystal. *Nat. Mater.* 2007, Vol. 6, pp. 58–63.
45. **H. Euchner, M. Mihalkovič, F. Gähler, M. R. Johnson, H. Schober, S. Rols, M. De Boissieu.** Anomalous vibrational dynamics in the  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  phase . *Physical Review B* . 2011, Vol. 83(14), pp. 144202-17.
46. **M. de Boissieu, R. Currat, S. Francoual, E. Kats.** Sound-mode broadening in quasicrystals: A simple phenomenological model. *Physical Review B.* 2004, Vol. 69(5), pp. 054-205.
46. **P. Brommer, M. D. Boissieu, H. Euchner, S. Francoual, F. Gähler, M. R. Johnson, K. Schmalzl.** Vibrational properties of  $\text{MgZn}_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystal.* 2009, Vols. 224(1-2), pp. 97-100.
48. **Boissieu, M. de.** Phonons, phasons and atomic dynamics in quasicrystals . *Chemical Society Reviews* . 2012, Vol. 41(20), pp. 6778-6786.

### 3. Chapitre

## Les phonons et la conductivité thermique

### I. Introduction

L'étude de la conductivité thermique des matériaux nécessite de s'intéresser à la description microscopique des modes de transfert de la chaleur dans les solides. En effet la valeur de la conductivité, qui est très souvent mesurée expérimentalement permet de caractériser le matériau. Cette mesure donne une information générale sur la physique du matériau, mais elle ne nous permet pas d'obtenir des informations sur le détail de ce transfert de chaleur. L'explication de cette propriété macroscopique exige l'étude de la dynamique de réseau via les phonons pour comprendre des phénomènes microscopiques. Ce chapitre va nous permettre d'introduire les effets à petite échelle dans la structure et la portée de ces effets sur la conductivité thermique.

Dans les solides, la conduction thermique est un phénomène de transport d'énergie sans transport global de masse. Elle est provoquée par un gradient de température au sein même du matériau. Ce transfert d'énergie peut faire intervenir deux modes de diffusion de la chaleur comme la conduction et le rayonnement. L'échange par conduction peut se diviser en deux contributions. Les électrons qui participent aux transferts de charge dans le solide. Et le transfert thermique lié aux vibrations des atomes donc aux phonons avec le transport de l'énergie thermique par conduction. Ensuite il y a le rayonnement qui ne nécessite aucun support matériel. Mais nous pouvons tout de même l'associer aux photons. En résumé le transport de l'énergie thermique dans les solides est assuré par la combinaison des électrons, des phonons et des photons. Dans le cas des alliages métalliques complexes à température ambiante les phonons participent essentiellement au transfert de chaleur. Les photons peuvent avoir une contribution non négligeable à température très élevée. Dans nos travaux, nous allons étudier seulement la dynamique et la conductivité thermique liée aux phonons.

### II. Propagation de la chaleur par les phonons

Les études sur les phonons sont appropriées lorsqu'il s'agit de décrire un transfert d'énergie. Dans un échange d'énergie, il se produit des processus de création et d'annihilation des phonons. Ainsi la conductivité thermique est décrite par l'analyse de l'interaction des phonons entre eux ou bien avec les autres éléments de la structure comme les défauts ou les électrons. En principe, nous admettons que la conductivité thermique est liée à un courant de phonons *i.e.* que la différence de population des phonons dans deux zones du système permet d'expliquer ce transfert d'énergie dans ce celui-ci. Cela, nous amène à introduire l'expression définissant la population des phonons que nous définirons par le terme  $N(\omega)$ . Leur population ou le nombre moyen d'occupation des phonons pour un système en équilibre à la température  $T$  est donnée par la fonction de distribution de Bose (voir Equ. (3-1)). Avec  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

$$N(\omega_{\vec{q}}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}\right) - 1} \quad (3-1)$$

La fonction de distribution de Bose tend vers la statistique de Maxwell-Boltzmann à haute température. Dans la limite classique qui varie linéairement avec  $T$  même à basse température, la fonction de distribution de Planck  $\langle N \rangle$  a une pente nulle en  $T = 0$ . Ce comportement est étroitement lié à l'existence de niveaux d'énergie discrets et explique la décroissance vers zéro de la chaleur spécifique lorsque la température diminue. Dans le cas, d'un équilibre thermique, *i.e.* lorsque nous n'avons pas de gradient de température, il y a une égalité de la population ou du taux de phonons dans l'ensemble du matériau, tel que  $\langle N_{\vec{q}} \rangle$  et  $\langle N_{-\vec{q}} \rangle$  soient équivalents. En résumé les taux des phonons opposés sont équivalents en normes mais de sens opposés et par conséquent le flux de chaleur est nul.

Les phonons quantifient l'énergie thermique de vibration du réseau cristallin, c'est dans la distribution en énergie des états de phonons que l'aspect quantitatif de ce flux de chaleur est décrit (voir

Equ. (3-2)). Dans un solide, nous obtenons une expression pour lier l'énergie des modes de vibration, noté « s » et le taux d'occupation des phonons sur ce mode.

$$E_s = \sum_{\vec{q},s} \hbar \omega_s(\vec{q}) (N_s(\omega_{\vec{q}}) + \frac{1}{2}) \quad (3-2)$$

Dans cette équation (3-2),  $\hbar = h/2\pi$  où h est la constante de Planck et  $N_s(\omega_{\vec{q}})$  est la population de phonons à cette énergie  $E_s$ . Le terme s est un nombre entier positif explicitant le mode. La théorie de la vibration d'un réseau cristallin trouve son application dans le calcul de la conductivité thermique. L'approche la plus simple pour comprendre la conductivité thermique requiert dans un premier temps la mise en équation de la chaleur spécifique du matériau.

### III. Contribution des phonons à la chaleur spécifique

Le transfert de chaleur par le réseau (phonons) est sensible à la capacité de stockage de la chaleur par les phonons du réseau. Cette notion de stockage est couramment associée à la chaleur spécifique, notée  $C_v$  en J/kg.K. Par définition, la chaleur spécifique d'un matériau est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré centigrade une masse d'1 kg de ce matériau. Intuitivement, la chaleur spécifique rend compte de la capacité d'un matériau à stocker la chaleur par rapport à sa masse. D'un point de vue expérimental, il s'agit de la chaleur spécifique à pression constante,  $C_p$ , qui est déterminée dans les solides. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant dans l'approche harmonique. Dans la suite nous nous intéresserons à  $C_v$ , car elle est plus fondamentale. Cette chaleur spécifique à volume constant est définie par l'expression suivante :

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (3-3)$$

La chaleur spécifique fait intervenir dans sa définition, la variation de la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau en fonction de la température. L'énergie interne d'un système correspond à l'ensemble des contributions des particules présentes au sein du système. Dans un solide l'énergie interne est exprimée essentiellement sous deux formes: l'énergie thermique du réseau cristallin qui est due aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre et l'énergie cinétique des électrons. Dans notre cas nous ne considérons que la contribution des phonons (voir Equ. (3-4)).

$$U = \int D(\omega) N(\omega) \hbar \omega d\omega \quad (3-4)$$

Cette équation fait intervenir  $D(\omega)$  qui représente la densité des états vibrationnels par rapport à  $\omega$ . Et  $N(\omega)$  représente la population des phonons qui peuple le mode à la fréquence  $\omega$ . La densité des états vibrationnels,  $D(\omega)$ , peut être calculée par la dynamique de réseau dès lors que nous avons les états propres des modes de vibrations. Dans le cas d'un cristal monoatomique, cubique, de dimension L avec des conditions aux limites périodiques et dans l'hypothèse où les trois modes (1 longitudinal et 2 transverses) sont décrits suivant la même approximation de Debye, l'énergie de réseau devient :

$$U_{\text{vib}} = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2 L^3}{v_{\text{son}}} d\omega \quad (3-5)$$

Où  $\omega_D$  est la fréquence limite de Debye. Cette fréquence définit la limite au-delà de laquelle les modes de vibration ne sont plus occupés. Dans l'approximation de Debye, le cristal est un milieu continu, la vitesse des ondes dans le cristal est indépendante de la fréquence. Dans ce cas la relation de dispersion est linéaire tel que  $\omega = \overrightarrow{v_{\text{son}}} \cdot \vec{q}$ . Ensuite avec un changement de variable  $x = \hbar \omega / (k_B \times T)$ , nous en déduisons que la température de Debye,  $\theta_D$  est définie par l'équation ci-dessous :

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_{\text{son}}}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N_{\text{maille}}}{L^3} \right)^{1/3} \quad (3-6)$$

Dans cette définition de la température de Debye, nous avons introduit  $N_{\text{maille}}$  qui représente le nombre de maille dans le cristal. Puis nous introduisons la variable  $x_D = \frac{\theta_D}{T}$ . Finalement, avec notre changement de variable, nous déduisons l'expression de la chaleur spécifique à volume constant (voir Equ. (3-7)).

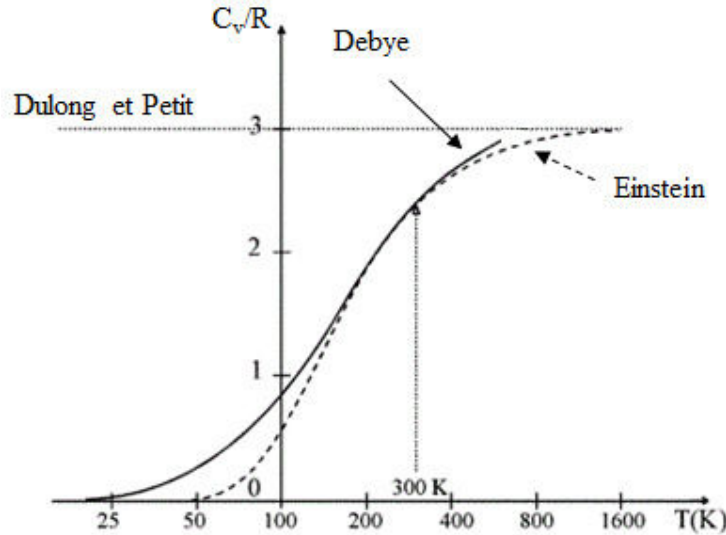
$$C_v = 9N_{\text{maille}}k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (3-7)$$

Cette expression de la chaleur spécifique montre une dépendance forte par rapport à la température avec une puissance cubique, mais également une dépendance à la fréquence  $\omega$ . Les limites de cette équation (3-7) sont intéressantes à évaluer, car nous pouvons observer que :

- i. Si  $x \gg 1$ , alors  $U_{\text{vib}}$  mais aussi  $C_v$  sont nulles.
- ii. Si  $x \ll 1$  alors  $U_{\text{vib}} \approx R \times T$  et  $C_v \approx 3R$ , donc ils tendent vers des constantes, comme il est possible de le montrer avec le développement limité de la fonction exponentielle en fonction de  $x$ .

Précédemment, nous avons observé que le modèle de Debye implique une représentation équivalente à un modèle avec des oscillateurs harmoniques pour des modes de faibles énergies. Ce premier modèle, de Debye, montre des faiblesses pour évaluer la chaleur spécifique au-dessus de 800 K. Car nous observons une asymptote à  $C_v/R = 3$ , équivalente à l'approximation expérimentale de Dulong et Petit. Cette loi expérimentale affirme que la contribution à la chaleur spécifique par atomes est égale à  $3k_B$ . En définitive, la chaleur spécifique est bornée par la contribution totale des atomes du réseau à partir d'une certaine température soit l'équivalent en énergie où tous les modes sont excités.

Le modèle d'Einstein (oscillateurs harmoniques indépendants) décrit mieux l'évolution de la chaleur spécifique dans la gamme de températures supérieures à 300 K (Figure 3-1).



**Figure 3-1 :** Evolution de la chaleur spécifique du silicium en fonction de la température, avec le modèle d'Einstein (ligne en pointillée) avec la limite de Dulong et Petit et le modèle de Debye (ligne en trait plein). Le modèle d'Einstein reproduit bien la limite défini par Dulong et Petit.

Le modèle d'Einstein constitue la première approche théorique pour expliquer la chaleur spécifique des solides sur la base des états vibrationnels quantifiés (1). Ce modèle suppose que les  $3N_{\text{atomes}}$  modes du solide constitué de  $N_{\text{atomes}}$  atomes sont décrits par une fréquence propre  $\omega_E$  sans interaction dynamique, chacun restant localisé sur son site et évoluant dans un potentiel harmonique. Il en résulte une densité des états vibrationnels se réduisant à un pic delta centré sur chaque fréquence :  $g_E(\omega) = 3 \times N_{\text{atomes}} \times \delta(\omega - \omega_E)$  avec  $\omega_E = k_B \times \theta_E$ . En comparant l'évolution de la chaleur

spécifique donnée par le modèle de Debye nous retrouvons la même valeur à 300 K. De plus la description est bien meilleure pour les très hautes températures, supérieures à 800 K.

Il est néanmoins important de souligner que la chaleur spécifique doit tendre vers zéro lorsque  $T$  s'approche de zéro. La diminution lorsque  $T \rightarrow 0$  ne s'explique que dans un modèle quantique décrivant les vibrations du réseau. Le fait que la chaleur spécifique soit constante à haute température est lié à la présence des termes anharmoniques, qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente.

#### IV. Expression théorique de la conductivité thermique

La conduction thermique est un transfert thermique spontané d'une région de température généralement élevée vers une région dont la température est plus basse que dans la région chaude. Elle a été établie mathématiquement par Joseph Fourier en 1822. Il associe ce transfert thermique à la notion de flux (voir Equ. (3-8)). Soit  $\vec{J}$  est le vecteur du flux de chaleur. La norme de ce flux de chaleur notée  $|\vec{J}|$  indique la quantité de chaleur qui traverse une unité de surface perpendiculaire à  $\vec{J}$  pendant une unité de temps. Ce flux  $\vec{J}$  s'exprime donc en  $W/m^2$ . Dans un régime linéaire, la conductivité thermique est caractérisée par la constante de conductivité thermique que nous notons  $\kappa_l$  en  $W/m.K$ .

$$\vec{J} = -\kappa_l \nabla T \quad (3-8)$$

Le calcul de la constante de conductivité thermique  $\kappa_l$  est assez direct dans un gaz. Dans ce cas, le transport de chaleur se fait par le mouvement des molécules qui échangent de l'énergie cinétique lors de processus dits de collisions statistiques. Dans les gaz, le transport de la chaleur ressemble à un phénomène de diffusion, une particule incidente est associée à une onde incidente et l'interaction de cette particule avec d'autre implique un processus de diffusion de la particule. Dans ces processus diffusifs, la définition de la constante de la conductivité thermique s'exprime telle que :

$$\kappa_{\text{gaz}} = \frac{1}{3} C_v \lambda < v > \quad (3-9)$$

Dans cette expression nous retrouvons la contribution de la chaleur spécifique à volume constant notée  $C_v$ . Ensuite nous introduisons le libre parcours  $\lambda$  entre deux collisions et également la vitesse moyenne  $<v>$  des particules dans le processus de diffusion. Ce modèle simple sur la diffusion de la chaleur dans les gaz peut se généraliser au cas d'un solide à l'aide de la théorie cinétique des phénomènes de transport sous l'approximation du temps de relaxation (2) (3). En se limitant à la contribution du réseau, cette théorie permet d'introduire la formule suivante :

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \frac{1}{3} C_v(T) v_{\text{ph}} l_{\text{ph}} = \frac{1}{3} C_v(T) v_{\text{ph}}^2 \tau_{\text{ph}} \quad (3-10)$$

$$\kappa_{\text{ph}}^l = \int C_v(\omega) \times v_{\text{ph}}(\omega) \times l_{\text{ph}}(\omega) d\omega = \int C_v(\omega) \times v_{\text{ph}}^2 \times \tau_{\text{ph}}(\omega) d\omega \quad (3-11)$$

Dans le cas des solides, ce sont les phonons qui contribuent principalement au transport de la chaleur, c'est pour cela que dans l'équation (3-10), nous avons introduit  $v_{\text{ph}}$ ,  $l_{\text{ph}}$  et  $\tau_{\text{ph}}$  lesquels sont respectivement la vitesse moyenne, le libre parcours et le temps de vie des phonons. Cette contribution des phonons à la conductivité thermique est relatée pour une dynamique microscopique via le formalisme de Ziman (3) et Scrivastava (4). Cette expression (voir Equ. (3-11)) implique une discrétisation sur l'ensemble des modes de dispersion et dans chaque direction de manière intrinsèque définie par l'intégrale.

La théorie cinétique permet de déduire une valeur seulement dans le cas des matériaux isotropes. Cette approche est adaptée aux systèmes simples présentant une symétrie cubique, car le tenseur de la conductivité thermique est isotrope, démonstration dans la référence de J. F. Nye (5). Pour utiliser cette expression il faut connaître le temps de vie des phonons et la dispersion des phonons.

La mise en évidence des caractéristiques sur la propagation des phonons dans certaines directions (voir Equ. (3-12)) montre la relation entre la propagation des phonons et le flux de chaleur que nous notons  $q(x,t)$ .

$$q(x,t) = \sum_{\vec{q}} v_{g,x}(\vec{q}) f(x, \vec{q}, t) \hbar \omega_{\vec{q}} \quad (3-12)$$

Dans cette équation le calcul du flux est pris en compte par la sommation sur les vecteurs d'onde  $\vec{q}$  des modes de vibrations. Ici le flux de chaleur est défini en fonction de la distribution des phonons sur ces modes à l'aide d'une fonction statistique que nous notons  $f(x, \vec{q}, t)$ . Cette fonction révèle les propriétés des phonons. Il y a une dépendance par rapport à la densité des états de vibrations,  $D(\omega)$  *i.e.* en fonction du nombre de phonons à la fréquence  $\omega$  (6). Dans l'équation (3-11), nous avons introduit plusieurs paramètres physiques comme la chaleur spécifique, la vitesse des phonons et le temps de vie des phonons qui rendent compte de la conductivité thermique de réseau. À présent nous voulons introduire le formalisme du temps de relaxation lequel permet de décrire le terme de collision.

## V. Propriétés de transport

Nous distinguons trois approches théoriques pour décrire les propriétés de transport à l'échelle mésoscopique. Ces trois approches sont : la théorie de Luttinger (7), la méthode variationnelle (8) et enfin l'approximation du temps de relaxation (9) (10). Les deux dernières méthodes reposent sur la résolution de l'équation de Boltzmann.

Dans l'approche de Boltzmann, les phonons sont considérés comme des particules semi-classiques auxquelles nous associons un vecteur de position noté  $\vec{r}$  et une quantité de mouvement  $\hbar \vec{q}$ . Or dans un solide les phonons sont distribués sur l'ensemble des modes de vibrations. Dans le cas d'un système simple, fermé et à l'équilibre, l'équation de Boltzmann s'écrit sous une forme différentielle du premier ordre (voir Equ. (3-13)).

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{q}, t)}{dt} + \vec{v}_g(\vec{q}) \nabla f(\vec{r}, \vec{q}, t) = \left( \frac{df(\vec{r}, \vec{q}, t)}{dt} \right)_{\text{collisionnel}} \quad (3-13)$$

Dans cette expression de Boltzmann, nous avons introduit la vitesse de groupe,  $v_g$ . Le terme de droite est appelé le terme collisionnel. Il permet de décrire les processus de collision des phonons avec d'autres phonons, des impuretés et des électrons. C'est ce terme-ci qui est difficile à évaluer car les effets à l'origine de ces collisions sont nombreux, interdépendants et souvent une caractéristique propre à chaque matériau. Dans cette expression, nous avons introduit la distribution des phonons sur un mode que nous avons notée  $f$ . À l'équilibre, cette fonction de distribution ne dépend que de l'énergie  $E$  et nous la notons  $f_0$  :

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{(E-\mu)}{k_B T}\right) + 1} \quad (3-14)$$

Dans cette expression de  $f_0$ , nous retrouvons le potentiel chimique que nous avons noté  $\mu$ , la constante de Boltzmann  $k_B$  et la température  $T$ . Dans un système, nous appliquons une perturbation, comme un gradient de température. Pour prendre en compte cette perturbation, nous ajoutons une contribution plus faible à la fonction  $f_0$ . Ainsi nous définissons la redistribution des phonons dans le solide liée à cette perturbation. Dans ce cas plus général, nous utilisons une expression corrigée (voir Equ. (3-15)) pour définir la distribution des phonons avec le premier terme  $f_0$  comme un terme à l'équilibre et le second que nous notons  $g$  lequel permet la prise en compte de la perturbation. Ainsi nous reformulons la distribution des phonons sur un mode, noté  $f$ , comme :

$$f = f_0 + g \quad (3-15)$$

Si nous laissons le système libre lequel est soumis dans un temps restreint à cette perturbation, il est évident que le système déséquilibré va revenir dans son état d'équilibre. Ce sont les processus de collisions qui permettent le retour à l'équilibre. Or le temps nécessaire à ce retour à l'équilibre est ce



que nous appelons le temps de relaxation et que nous notons  $\tau$ . Très souvent, nous limitons l'expression de Boltzmann associée à ces phénomènes de collision par une expression différentielle du premier ordre :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{collision}} = \frac{f_0 - f}{\tau} = -\frac{g}{\tau} \quad (3-16)$$

Ce terme  $\tau$  est très important car il correspond à la notion de temps de vie des phonons. Cette nouvelle expression est appelée l'approximation du temps de relaxation. Dans le cas général, les processus de diffusion sont interdépendants. Ainsi pour utiliser l'approximation de Boltzmann, il faut poser des conditions par rapport à la dynamique des processus de diffusion des phonons dans le système. Ainsi dans une première considération, il est possible de ne considérer que le terme dominant dans les processus de relaxation. Mais ce dernier change avec la température (6). La règle de Matthiessen permet de définir le temps de relaxation total dans le système (voir Equ. (3-17)), lorsque plusieurs processus sont mis en jeux.

$$\frac{1}{\tau_{\text{total}}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_D} \quad (3-17)$$

Les différents termes de cette équation introduisent l'inverse du temps de relaxation associé à chaque processus de diffusion des phonons (9) (10) (11). Soit dans notre indexation, le premier terme  $\tau_N$  correspond aux processus normaux,  $\tau_U$  au processus Umklapp,  $\tau_I$  aux interférences des phonons avec les interfaces et  $\tau_D$  aux interactions des phonons avec les défauts dans la structure. Dans l'approximation harmonique, seule la connaissance sur les vitesses de groupe des phonons est certaine. Les termes définissant les temps de relaxation relèvent du domaine des interactions anharmoniques. C'est pourquoi, il est relativement difficile de les déterminer pour des systèmes réels. Pour cette raison, le sujet de la conductivité thermique reste d'actualité et donne souvent lieu à des discussions controversées, en particulier quand la conductivité thermique observée est fortement réduite par rapport à des systèmes de référence.

### 1. Les processus harmoniques et la conductivité thermique de réseau

Les processus de transport de la chaleur amènent le matériau dans un état d'équilibre. Cet équilibre est atteint grâce à une redistribution de l'énergie des différents modes de vibration atomique. Il existe deux catégories sur les processus d'échanges. La première concerne les processus intrinsèques lesquels résultent des interactions harmoniques entre les phonons.

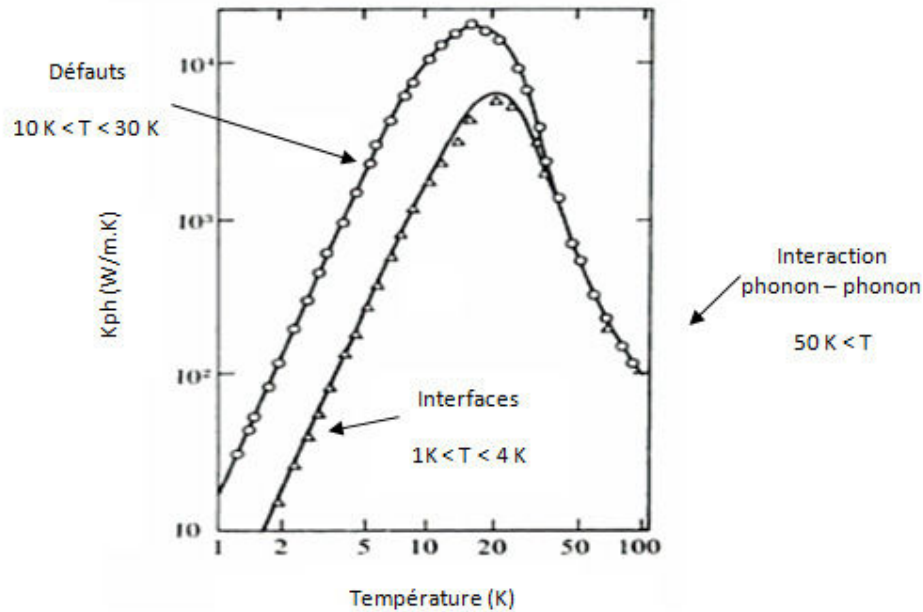
De manière simple, nous pouvons modéliser les interactions entre les atomes dans le cristal comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques entre les atomes qui vibrent en phase. Dans cette approche harmonique, seuls les processus entre deux corps sont envisagés. Dans ce cas il n'y a pas de redistribution de l'énergie, du fait des lois de conservations du vecteur d'onde  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$  et de l'énergie. Dans ce type de processus intrinsèque, nous pensons que le flux thermique ne peut se dégrader. Puis dans le cas de l'approximation d'un cristal parfait, infini et sans échange avec l'extérieur avec seulement les processus harmoniques, la conductivité thermique tend vers une valeur infinie. Par conséquent le modèle harmonique ne permet pas d'expliquer précisément la conductivité thermique.

### 2. Les processus anharmonique et la conductivité thermique de réseau

La conductivité thermique du réseau n'est jamais infinie, car il y a des phénomènes dit extrinsèques comme les imperfections du cristal, la présence d'impuretés, défauts, présence d'isotopes, de surface, *etc.* Pour ce faire nous devons introduire les termes d'ordres supérieurs dans l'expression de l'énergie. Ces termes supplémentaires prennent en compte les termes anharmoniques dans l'expression de l'énergie. Donc le transport de chaleur et la perspective d'un équilibre thermique résultent de la compétition entre ces phénomènes.

Il est possible de quantifier ces phénomènes et de déduire celui qui est dominant dans la dynamique de réseau. La température sera un excellent indicateur, pour nous aider à évaluer le processus dominant et ce que nous pouvons négliger. Pour les basses températures ( $\sim 10$  K), il y a les phonons de

grande longueur d'onde qui dominant dans la diffusion. Or pour ces températures le peuplement des modes est faible. D'ailleurs le calcul de la chaleur spécifique montre une pente, qui n'a pas encore atteint la limite. Ainsi dans ce domaine des basses températures, la conductivité thermique suit la chaleur spécifique et elle montre un comportement en  $T^3$ . Par conséquent le processus dominant traite des interfaces et des limites du cristal en lien avec les modes de vibrations de grande longueur d'onde (Figure 3-2). Dans l'étude de D. S. Smith et *al.* (12), ils établissent un effet de résistance au niveau de l'interface. Ainsi ils décrivent la conductivité thermique d'une structure polycristalline comme une succession en série de plusieurs sous structures monocristallines avec différente conductivité intrinsèque et des effets de résistivités aux niveaux des interfaces des domaines monocristallins.



*Figure 3-2 : Conductivité thermique de réseau pour un monocristal de fluorure de lithium (14). Trois effets limitent la conductivité thermique, il y a les effets d'interfaces, de défauts et les interactions phonon-phonon. Leur compréhension est importante pour comprendre le profil de la conductivité thermique en fonction de la température.*

Ensuite lorsque nous augmentons la température, la longueur d'onde des phonons devient du même ordre de grandeur que la taille des défauts dans la structure. Donc la diffusion des phonons sur ces défauts de la structure domine (Figure 3-2). Cet effet est validé par l'observation d'un pic fini dans la conductivité thermique en température. Puis la conductivité thermique s'explique par la diffusion des phonons, par les impuretés, les défauts, les dislocations, les joints de grains. Plusieurs approches tentent d'expliquer d'un point de vue microscopique le rôle de ces défauts et notamment des joints de grains dans la dynamique de réseau. Nous évoquerons la théorie de P. G. Klemens (13). Dans cette approche, le joint de grains est considéré comme un plan de dislocations, *i.e.* comme une zone dans laquelle il y a une rupture dans la chaîne atomique. Or au niveau de cette zone, les modes de vibrations sont diffusées par les joints de grains, le libre parcours des phonons s'en trouve réduit. Et en conséquence la conductivité thermique limitée.

À une échelle macroscopique, il est possible de quantifier l'effet des joints de grains sur la conductivité thermique. Cette démarche a été étudiée par C. Nan et R. Birringer (15). Ils considèrent que la conductivité thermique n'est affectée qu'au voisinage des joints de grains dont l'épaisseur est inférieure au nanomètre. La discontinuité du réseau au niveau des joints apparaît comme une résistance en série avec celle des grains. Nous pouvons faire le parallèle avec les effets d'interface et définissant des domaines entre les interfaces et la taille des grains monocristallins.

Cependant, même dans un cristal parfait, de dimension infinie, les états stationnaires ne sont pas calculés sur l'hamiltonien réel du cristal qui contient des termes anharmoniques. Ainsi une superposition

des phonons correspondant à un nombre d'occupation bien défini sur chaque mode normal évoluera au cours du temps. C'est le phénomène extrinsèque qui conduit à une conductivité thermique finie. Ces termes anharmoniques correspondent aux termes de perturbation dans l'hamiltonien. Il induit des transitions entre les états stationnaires (modes normaux) de l'hamiltonien non perturbé qui ne contient que des termes harmoniques. Une façon différente de décrire le même phénomène est de parler de collisions entre phonons. Cet effet de collisions des phonons dans le matériau se produit à haute température. Mais dans les structures complexes dans lesquelles le nombre de modes normaux et de phonons sont importants, cet effet devient parfois dominant à température ambiante. Ainsi le comportement à haute température est dominé par l'interaction à plusieurs phonons et la conductivité thermique montre un comportement en  $T^{-1}$  (Figure 3-2). Dans la suite nous détaillerons ces processus anharmoniques de collisions des phonons.

## VI. Effets anharmoniques à plusieurs phonons

Les termes anharmoniques à plusieurs phonons impliquent une description du couplage entre les phonons et par conséquent une durée de vie des phonons finie. Nous rappelons que cette durée de vie décrit le temps de libre parcours des phonons entre deux collisions.

Les processus anharmoniques à plusieurs phonons sont développés dans l'ouvrage de J. M. Ziman (3). Dans la publication de G. A. Slack (16), il suggère que la chaleur est principalement portée par les phonons acoustiques et que la diffusion au moyen du processus trois-phonons de ces modes implique que la conductivité thermique diminue. Nous notons que le libre parcours des phonons doit évoluer en  $T^{-1}$  à haute température, puisque pour les hautes températures le nombre de phonons augmentent. Nous en déduisons que le libre parcours des phonons décroît proportionnellement avec la température. En conséquence dans le domaine des hautes températures, le libre parcours des phonons et la conductivité thermique suivent la même dépendance en fonction de la température, puisque la chaleur spécifique  $C_v$  est constante pour les hautes températures.

Pour ces hautes températures lorsque deux phonons se rencontrent ils peuvent être soumis à deux types de collisions. Ces deux types de collisions sont appelés « *Processus normaux* » et « *Processus Umklapp* ». Dans les processus normaux de diffusion des phonons, il y a une conservation de l'impulsion et de l'énergie lors de l'interaction des phonons. Les équations (3-18) et (3-19) permettent de caractériser ces processus normaux. Dans ces processus, les phonons se propagent dans le réseau mais ne peuvent pas établir localement un équilibre thermique.

$$\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 = \hbar \vec{k}_3 \quad (3-18)$$

$$E_1 + E_2 = E_3 \quad \text{soit} \quad \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega_3 \quad (3-19)$$

Les processus Umklapp, aussi appelés processus avec phonons rétrodiffusés car le phonon final à un vecteur d'onde  $\vec{k}$  opposé aux phonons initiaux (voir Equ. (3-20) et (3-21)).

$$\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 = \hbar \vec{k}_3 + \hbar \vec{G} \quad (3-20)$$

$$E_1 + E_2 = E_3 \quad \text{soit} \quad \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega_3 \quad (3-21)$$

Dans les deux figures suivantes, nous donnons les représentations de ces phénomènes d'interaction à trois phonons (Figure 3-3) et aussi à quatre phonons (Figure 3-4).

Les termes cubiques et quadratiques impliquent respectivement trois et quatre phonons, lesquels vont interagir. Il est évident que si la température augmente, alors ces processus d'ordres élevés sont plus influents dans les mécanismes qui régissent la dynamique de réseau. Pour les interactions d'ordre 3, nous observons deux processus normaux et un processus Umklapp. Les processus normaux font intervenir deux processus de diffusion. Soit un phonon peut se scinder en deux et donner des phonons de plus faibles énergies soit il y a un échange entre deux phonons incidents ce qui donne un phonon de plus haute énergie (Figure 3-3).

Dans le cas de l'interaction entre deux phonons, si le vecteur d'onde du phonon produit est supérieur au vecteur d'onde maximum que peut contenir la première zone de Brillouin, alors ce dernier est ramené dans la première zone de Brillouin par soustraction au vecteur réciproque du réseau (Figure 3-4). Ce que nous venons de décrire définit un processus Umklapp. Il n'y a que ces processus faisant intervenir un retour dans la première zone de Brillouin qui sont en mesure de dégrader le flux thermique. Une image simplifiée pour représenter ce type de processus est : la création de ce phonon dont le vecteur d'onde est opposé aux vecteurs d'ondes incident va participer à un flu thermique opposé.

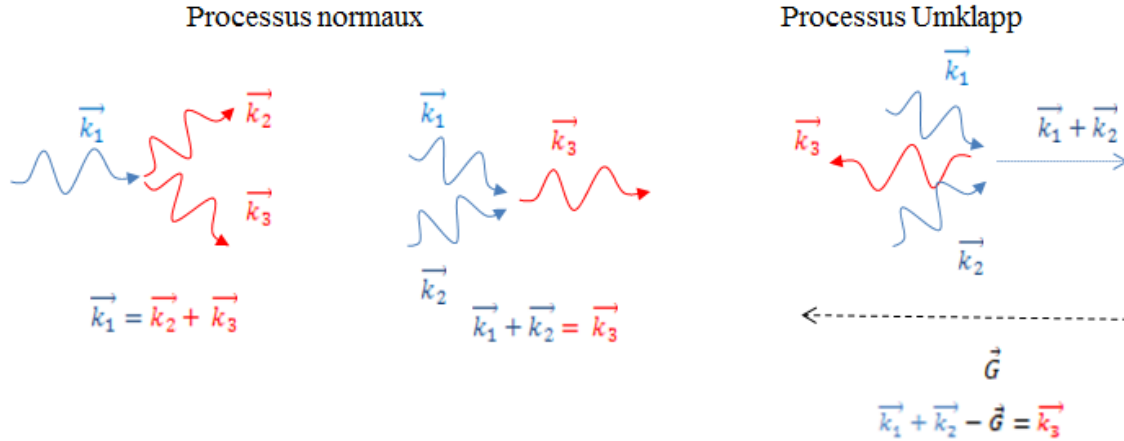


Figure 3-3 : Illustration des interactions entre trois phonons avec les termes d'ordre 3 dans l'expression de l'énergie, avec  $\vec{G}$  est le vecteur unitaire de la maille.

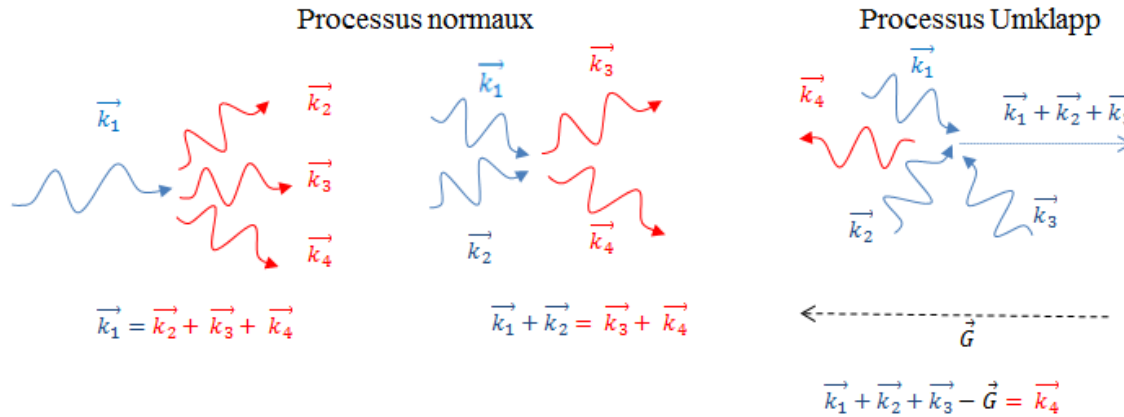


Figure 3-4 : Illustration des interactions entre quatre phonons avec les termes d'ordre 4 dans l'expression de l'énergie, avec  $\vec{G}$  est le vecteur unitaire de la maille.

## VII. L'expansion thermique et la dilatation thermique

D'autres processus majeurs ont pour origine les effets anharmoniques. Il s'agit de la dilatation thermique et l'expansion thermique. Le coefficient  $\alpha$  de dilatation thermique est défini comme une variation d'une longueur en fonction de la température. Dans un cristal, l'unité de longueur est généralement le paramètre de maille. Pour étudier ce processus nous pouvons considérer le solide comme isotrope. Ainsi, à température non nulle, la prise en compte des termes anharmoniques implique que la séparation moyenne entre les atomes, noté  $x$  augmente avec la température. La pente de la variation de  $\langle x \rangle$  avec la température correspond à ce coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ . Dans le modèle classique  $\langle x \rangle$  varie linéairement avec  $T$ . Dans un modèle quantique ce comportement serait différent.

L'expansion thermique des matériaux se révèle quand nous appliquons une variation de pression dépendant de la température pour conserver le volume constant du matériau. Elle rend compte des termes anharmoniques dans l'expression du potentiel ressenti par les atomes. Quand l'anharmonicité devient perceptible, l'Hamiltonien ne peut plus être diagonalisé. Le fait que les valeurs typiques des coefficients d'expansion soient relativement petites dans les solides (de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  K $^{-1}$ ) montre que cet effet d'anharmonicité peut être décrit par un terme supplémentaire dans l'Hamiltonien. Ainsi l'expansion thermique peut être considérée comme une petite perturbation. L'approximation harmonique restera par conséquent valable mais il faudra renormaliser les valeurs propres. Les constantes de forces devront donc être réévaluées pour chaque jeu de positions d'équilibre en fonction de la température. En principe l'expansion thermique implique une interdépendance sur la variation des fréquences des modes de vibrations à la variation de volume et/ou de température. Dans cette optique nous introduisons cette relation entre les fréquences des modes et le volume par la dérivée partielle  $\frac{d\omega}{dV}$  en  $\frac{\omega}{V} \frac{d(\ln \omega)}{d(\ln V)}$  pour faire apparaître le coefficient de Grüneisen, noté  $\gamma$  (voir Equ. (3-22)).

$$\gamma = - \frac{d(\ln \omega)}{d(\ln V)} \quad (3-22)$$

La dépendance de  $\gamma$  avec le volume est faible car ce coefficient varie très peu suivant chaque mode. Donc pour décrire cet effet anharmonique sur le solide, il faut sommer sur tous les modes de vibration. Souvent les modes normaux ne présentent pas un caractère anharmonique et par conséquent le paramètre de Grüneisen est positif et constant pour le système. Mais il est possible de calculer ce paramètre de Grüneisen pour un mode bien spécifique. Ainsi il est possible de révéler le caractère anharmonique d'un mode dans la dynamique de réseau.

### VIII. Le formalisme de Green-Kubo

Dans une étude sur la dynamique de réseaux et de la conduction thermique, il faut traiter des fluctuations, dissipations pour répondre au caractère fini de la conductivité thermique. En cela la représentation de la réponse linéaire du système par rapport à ces perturbations et autour de sa configuration à l'équilibre est cruciale. De ce fait lorsque nous cherchons à modéliser un ensemble au voisinage de l'équilibre, il est envisageable d'associer à ces fluctuations, lesquelles sont des caractéristiques liées à une dissipation, une grandeur fluctuante. Dans le cas de la diffusion de la chaleur, la grandeur fluctuante est la température. À cette réponse du système soumis à une fluctuation, nous attribuerons un coefficient de proportionnalité associé. Ce sera une caractéristique du système et ici c'est la conductivité thermique de réseau.

Un phénomène de transport, qui reste dans le cadre du régime linéaire, va aussi être caractérisé par un coefficient de proportionnalité dont la quantification est propre à ce système. Dans les années 1950 Melville S. Green et Ryogo Kubo ont développé une expression exacte pour calculer les coefficients linéaires de transport. Ce calcul est valable pour des systèmes à température constante. Dans une simulation à l'équilibre, la dynamique du système à une température moyenne constante implique un flux nul. Dans la réalité à chaque instant un flux de chaleur existe en raison des fluctuations instantanées dues à la température. Dans leurs travaux Melville S. Green et Ryogo Kubo ont prouvé que les coefficients linéaires de transport sont exactement relatés et dépendant aux temps pour ces fluctuations à l'équilibre. Leur approche sera par la suite étendue et amènera au formalisme de Green-Kubo, lequel est très utilisé de nos jours.

Tout le principe de la méthode de Green-Kubo est de réécrire les relations de fluctuations-dissipations et de faire apparaître un coefficient de transport, comme l'intégrale par rapport au temps d'une fonction de corrélation. Ceci n'est autre que l'expression microscopique du flux local associée au transport de la chaleur.

Il existe deux méthodes permettant d'obtenir les formules de Green-Kubo et par conséquent les coefficients de transport thermique. La première est la méthode de Green-Kubo indirecte. Elle est appliquée au cas des conducteurs dans lesquels les phonons sont prédominants dans les processus imposant du flux thermique. La seconde méthode est appliquée au cas des fluides. Cette dernière repose

sur l'expression de la production d'entropie à laquelle nous associons un hamiltonien de perturbation. Dans la suite nous poursuivrons sur la description de la première méthode donc indirecte car elle sera utilisée dans ma thèse pour calculer la conductivité thermique.

### 1. La méthode de Green-Kubo indirecte

Cette méthode indirecte fait intervenir le flux d'énergie  $\vec{J}$  au gradient de température  $\nabla T$ . Dans cette description générale, il est nécessaire de redéfinir le terme associé à la conductivité thermique pour prendre en compte la propagation de la chaleur dans toutes les directions. Ainsi nous définissons une représentation des coefficients  $K_{\alpha\beta}$ , lesquels forment les composantes du tenseur de la conductivité thermique. À chaque terme de ce tenseur nous associons une composante du gradient de température  $dT/dx$  dans la direction  $\beta$  au flux d'énergie  $J_\alpha$  observée dans la direction  $\alpha$  (voir Equ. (3-23)).

$$J_\alpha = \sum_\beta K_{\alpha\beta} \frac{dT}{dx_\beta} \quad (3-23)$$

À partir de cette représentation du flux, nous pouvons dérouler le formalisme de la méthode de Green-Kubo. En appliquant la théorie de la réponse linéaire, nous établissons une relation entre les fluctuations du flux et la conductivité thermique (voir Equ. (3-24)). Cette expression rend compte dans le temps de la capacité du système à dissiper la chaleur via le calcul d'une fluctuation thermique.

$$K_{ij} = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle J_i(t) J_j(0) \rangle dt \quad (3-24)$$

Le terme  $K_{ij}$  est une composante du tenseur de conductivité thermique ( $i$  et  $j = x, y$  ou  $z$ ),  $V$  est le volume du système. Ensuite  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température du système,  $J_j(0)$  est le flux de chaleur initiale dans la direction  $j$  au temps zéro et  $J_i(t)$  est le flux de chaleur dans la direction  $i$  au temps  $t$ . La notation entre crochet du terme de droite indique une moyenne sur le temps à l'origine. Dans cette équation les termes  $J_i$  et  $J_j$  représentent les fonctions associées au flux de chaleur microscopique. Elles forment les deux entités pour modéliser la fonction de corrélation. L'expression de ce flux de chaleur  $J_i$  dans la direction  $i$  fait intervenir une contribution cinétique et potentiel de chaque particule, via les paramètres sur  $p_i$  la quantité de mouvement de l'atome  $i$  de masse  $m_i$  (voir Equ. (3-25)).

$$J_i = \sum_i \frac{p_i}{m_i} \epsilon_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} q_{ij} (F_{ij} \cdot \frac{p_i}{m_i}) \quad (3-25)$$

Le premier terme de l'expression de ce flux correspond à la convection de la chaleur tandis que le second implique les processus de conduction. Cette expression du flux fait également intervenir les quantités de mouvements et les forces d'interaction des particules qui sont respectivement  $q_{ij}$  et  $F_{ij}$ . Elles sont définies par les expressions suivantes :

$$q_{ij} = q_i - q_j \quad (3-26)$$

$$F_{ij} = \frac{dV(|q_i - q_j|)}{dq_i} \quad (3-27)$$

Dans l'expression (3-25), le flux de chaleur microscopique fait intervenir l'énergie interne de chaque particule, que nous avons notée  $\epsilon_i$  (voir Equ. (3-28)). Cette expression dépend de la masse de la particule  $i$ , la vitesse de celle-ci et aussi  $V(r_{ij})$  qui décrit l'interaction des paires de particules  $i$  et  $j$  lesquelles sont séparées par une distance  $r_{ij}$ .

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \quad (3-28)$$

L'approche de Green-Kubo permet de corréler les changements structuraux à chaque instant  $t$  par rapport à la configuration initiale. Ces changements dans la structure correspondent aux mouvements vibrationnels des atomes et ils sont pris en compte par les fluctuations dans les termes de corrélation

$J_i(t)$  du courant thermique. Par conséquent il nous sera possible d'évaluer la conductivité thermique. La mise en place du calcul de la conductivité thermique à l'aide de la méthode de Green-Kubo sera introduite dans le chapitre (8).

Dans les paragraphes précédents, nous avons déjà montré que certains paramètres dans le calcul de la conductivité thermique (voir Equ. (3-11)) sont très importants. Ce sont des termes clés pour prédire et étudier la valeur de la conductivité thermique. Nous voyons par exemple que la dispersion des phonons joue un rôle important dans la conductivité thermique. De même que le temps entre deux collisions des phonons est aussi une entité dont l'effet sur la conductivité est indéniable. De plus, ce terme de collision change suivant la température car des effets différents dans la dynamique de la structure en sont des causes différentes. Pour la suite de ce chapitre, nous allons aborder les méthodes de calculs de la conductivité thermique.

## **IX. La prédiction de la conductivité thermique dans les matériaux**

Il y a de nombreuses techniques théoriques pour déterminer la conductivité thermique de réseau qui ont été rapportées dans la littérature par exemple D. J. Evans et G. P. Morris en 1990 (17), F. Müller-Plathe en 1997 (18), B. C. Daly *al.* en 2002 (19) (20), C. Nieto-Draghi et J. B. Avalos en 2003 (21), X. L. Tang et J. J. Dong en 2009 (22). Ces études ont été appliquées à une vaste gamme de matériaux. Cependant, leurs applications pour étudier les phases complexes sont encore relativement récentes avec seulement quelques études publiées comme X. L. Tang et J. J. Dong (22) sur les clathrates à base de Germanium. Parmi ces différentes méthodes utilisées pour prédire la conductivité thermique dans les matériaux, nous détaillerons les principales.

Les méthodes en question sont la Dynamique Moléculaire en équilibre (EMD) et hors-équilibre (NEMD), la Théorie Cinétique des Gaz (TCG) et la méthode de Monte-Carlo (MC). Toutes ces techniques sont semi-empiriques. Les méthodes avec la dynamique moléculaire sont adéquates pour décrire les nanostructures. Elle requiert notamment la connaissance des potentiels interatomiques. L'utilisation des autres méthodes implique de connaître les relations de dispersions et du temps de vie des phonons. Ces paramètres notamment le temps de vie ne sont pas toujours évidents à évaluer. En revanche, elles sont adaptées pour les études sur les structures de tailles mésoscopiques qui ne peuvent être simulées avec la dynamique moléculaire. Nous n'utiliserons pas toutes ces méthodes dans ma thèse, mais nous pensons qu'il est nécessaire de les citer et de montrer leurs avantages et inconvénients. Dans cette démarche nous fournirons des explications sur notre choix porté sur la dynamique moléculaire en équilibre.

### **1. La dynamique moléculaire en équilibre et non-équilibre**

La dynamique moléculaire est une technique numérique, qui permet de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique (23) et notamment la conductivité thermique (24). En dynamique moléculaire l'évolution temporelle de la position des atomes (particules) est résolue par l'intégration numérique des équations de mouvement de Newton. Leurs intégrations sont souvent faites avec l'algorithme de Verlet (25) (26), lequel permet de prédire la position des particules dans le temps. Le système est modélisé par un ensemble de masses ponctuelles qui représentent les atomes. À chaque particule est associée une masse, une position, une vitesse et une accélération. La connaissance des potentiels d'interaction entre particules est indispensable à la simulation. Il existe deux techniques principales pour prédire la conductivité thermique avec la dynamique moléculaire, La première porte sur l'approche à l'Équilibre (EMD) sur laquelle la méthode Green-Kubo est basée. La seconde est utilisée pour une approche Hors-Équilibre (NEMD) et dans ce cas la méthode fait appel à la loi de Fourier (27).

L'approche de "La Dynamique Moléculaire en Équilibre (EMD)" est basée sur les relations de Green-Kubo, la conductivité thermique peut être reliée à l'intégrale dans le temps de la fonction d'autocorrélation du flux thermique. Il est important de noter que dans les calculs Green-Kubo, comme dans beaucoup de simulation, l'effet de taille du système est important et que les valeurs calculées doivent converger vers des valeurs constantes lorsque la taille du système est croissante (28). Une telle convergence doit être vérifiée pour s'assurer que les valeurs de conductivité calculées sont pertinentes.

La seconde approche concerne la “Dynamique Moléculaire Hors Équilibre (NEMD)”. La méthode NEMD, ou méthode directe, est similaire, dans le principe, à l’expérience des « plaques-chaudes ». C’est une méthode théorique plus intuitive pour déterminer la conductivité thermique. Ainsi un gradient de température est contrôlé et imposé à travers la structure via des thermostats. Nous appliquons un flux de chaleur constant en régime permanent. La conductivité thermique est calculée en utilisant la loi de Fourier à partir du ratio du gradient de température et du flux de chaleur. Cette méthode n’est pas aussi simple, car même si nous pouvons facilement évaluer le profil de température dans la structure. Il en est autrement en ce qui concerne le flux de chaleur.

Ces simulations peuvent impliquer deux hypothèses de travail : un flux de chaleur connu est imposé et le gradient de température résultant est calculé ou bien un gradient de température est imposé et le flux de chaleur nécessaire pour maintenir ce gradient de température est calculé. En général, les simulations de dynamique moléculaire sont exécutées en accord avec une super-maille périodique, représentant le système. Dans un tel contexte, l’approche privilégiée concerne la méthode avec un flux de chaleur imposé. Le système simulé est divisé en sections de taille égale. Ensuite l’une de ces sections sera la section chaude et deux autres seront des sections froides et placées de part et d’autre de la section chaude. Puis dans le système simulé, la chaleur dissipée par la section chaude vers les sections froides, mènent à la génération d’un flux de chaleur dans des directions opposées et correspondants aux deux gradients de températures. Les concepts théoriques de cette méthode sont bien décrits dans l’article de S. Stackhouse et L. Stixrude (29). Des études ont été menées pour améliorer la méthode par rapport à ces effets de bords. Nous citons les travaux de P. Shelling et *al.* (30), avec une correction des effets de taille induits par la modélisation d’un domaine atomique limité.

## 2. La théorie cinétique des gaz pour les phonons

La “Théorie Cinétique des Gaz (TCG)” appliquée aux cas des phonons est une méthode numériquement très efficace. Elle est basée sur la résolution de l’équation de transport de Boltzmann. Avec la méthode TCG, nous pouvons obtenir, avec une bonne précision, la description des phénomènes hors équilibre comme le transport de la chaleur. De plus nous avons la possibilité d’étudier des micro et nano-systèmes. Mais dans ce type de méthode, il est nécessaire de connaître les relations de dispersion et les temps de vie des phonons des modes normaux (31). Ainsi la conductivité thermique est calculée à partir de toutes les branches des phonons pour tous les vecteurs d’onde dans la première zone de Brillouin.

En considérant l’ensemble des phonons comme un gaz de particules, la théorie cinétique des gaz peut être utilisée pour calculer la conductivité thermique. Les phonons sont caractérisés par un libre parcours moyen que nous avons noté  $l_{ph}$ , un temps de vie,  $\tau_{ph}$ , un vecteur d’onde  $\vec{q}$ , une vitesse de propagation (dérivés des courbes de dispersion  $\vec{v} = d\omega/d\vec{q}$ ). Le taux de phonons est donné par la fonction de distribution de Boltzmann. Ensuite la conductivité thermique sera définie par une intégrale sur la fréquence pour prendre en considération la population sur chacun des modes. Pour terminer cette méthode permet un calcul très rapide de la conductivité thermique. Elle est très efficace pour étudier des systèmes à géométries simples (fils, films, lisses ou rugueux mais aussi des matériaux nano-poreux), D’ailleurs cette méthode est très utilisée pour l’étude des systèmes avec des dimensions variant de quelques nanomètres aux matériaux massifs et ceci pour une large gamme de température.

## 3. La Méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo (MC) implique aussi de résoudre l’équation de transport de Boltzmann pour les phonons sur la base d’un échantillonnage aléatoire à différentes étapes de la modélisation (31). Dans la plupart des systèmes utilisés, l’étude des phonons est réalisée dans une structure à géométrie connue. Les courbes de dispersion des phonons sont échantillonnées de plusieurs manières: en fréquence, en nombre d’onde ou encore en libre parcours. Dans la plupart de ces études, seuls les phonons acoustiques sont considérés, car les phonons optiques ne participant pas ou faiblement au transport. Néanmoins, des études récentes montrent qu’aux petites échelles il serait indispensable de modéliser également dans l’approche de Monte-Carlo les phonons optiques (32). Cet aspect est notamment important dans les modèles qui traitent du couplage électron-phonon. De plus la technique de Monte-Carlo peut s’avérer utile pour estimer la résistance thermique de contact, dite de Kapitza (33).



Cette résistance traduit la difficulté de la chaleur à passer d'un milieu à un autre. Pour décrire ce phénomène de transfert d'un milieu à un autre, il est possible de calculer les probabilités pour un phonon de passer d'un milieu à un autre. Pour cela nous évaluons les densités des états accessibles aux phonons pour les deux milieux en prenant en compte les courbes de dispersion de chaque matériau.

En résumé, les avantages de ces différentes méthodes vont nous permettre de donner la raison de notre choix sur la méthode de Green-Kubo.

- i. La méthode portant sur la théorie cinétique des gaz n'est pas adaptée aux systèmes complexes. Il faut estimer la dispersion de toutes les branches de phonons. Les mesures ou les calculs de toutes ces branches est impossible.
- ii. La méthode de Monte-Carlo ne permet pas de prendre en considération les modes optiques. Dans nos systèmes, nous pensons que ces modes contribuent aussi à la propagation de la chaleur.
- iii. La méthode directe utilise la température de l'échantillon pour estimer la conductivité thermique à partir de la loi de Fourier. Ici, nous calculons la conductivité thermique avec un gradient de température de 100 K, sur une longueur de 450 Å, il faut fournir un flux de chaleur de  $2.2 \times 10^9$  K/m, ce qui est considérable. Donc cette méthode doit être utilisée avec précaution pour des calculs dont le gradient de température est élevé. De plus la taille du système à simuler peut devenir importante.
- iv. Dans la méthode de Green-Kubo, il n'y a pas besoin de calculer la température, il s'agit d'une approche statistique et à l'équilibre pour calculer  $\kappa$ . Les précautions concernent la convergence de l'intégrale sur la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur. En plus la méthode de Green-Kubo implique de calculer l'énergie cinétique et les forces sur les particules. Nous avons accès dans la simulation de dynamique moléculaire à ces données.

## **X. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons introduit les notions sur la conductivité thermique de réseau. Il s'agit d'une propriété fondamentale dans la physique des solides et certaines applications. Pour la thermoélectricité, la conductivité thermique doit être minimisée. Ainsi il devient important de comprendre cette propriété.

La conductivité thermique est en partie liée à la propagation des phonons dans le matériau. Nous avons montré que la chaleur spécifique, la dispersion et le temps de vie des phonons sont des paramètres clés pour comprendre et calculer la conductivité thermique de réseau. L'utilisation de l'équation de Boltzmann permet d'estimer la conductivité thermique. Mais il faut connaître le temps de vie des phonons. C'est par les expériences et les simulations que nous allons étudier le temps de vie des phonons. Ce paramètre de temps de vie est important car il rend compte des processus anharmoniques dans la dynamique du système et par conséquent rend compte de la conductivité thermique finie.

Nous avons également introduit les méthodes numériques pour estimer la conductivité thermique. Dans la suite nous nous intéresserons à la méthode de Green-Kubo, laquelle présente les meilleurs avantages par rapport aux autres méthodes. Elle permet de calculer de façon précise la conductivité thermique. Elle sera employée pour calculer la conductivité thermique de réseau sur plusieurs systèmes dont des CMAs.

## **XI. Bibliographie**

1. **A. Einstein.** Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. *Ann. Physik.* 1907, Vol. 327, pp. 180.
2. **Peierls, R.** Zur kinetischen theorie der wärmeleitung in kristallen. *Annalen der Physik.* 1929, Vol. 395(8), pp. 1055-1101.
3. **Ziman, J. M.** *Electrons and phonons.* s.l. : Oxford Univ. Press, 1960.
4. **Srivastava, G. P.** *The Physics of Phonons .* s.l. : Taylor & Francis Group, New York, United States of America, 1990.
5. **Nye, J. F.** *Physical properties of crystals.* s.l. : Clarendon Press., 1985.
6. **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin.** *Physique des solides.* s.l. : EDP sciences, 2012.
7. **W. Kohn, J. M. Luttinger.** Quantum theory of electrical transport phenomena . *Physical Review.* 1957, Vol. 108(3), pp. 590-612.
8. **Greenwood, D. A.** The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals . *Proceedings of the Physical Society.* 1958, Vol. 71(4), p. 585.
9. **J. Callaway.** Model for Lattice Thermal Conductivity at low temperatures. *Phy. Rev.* 1959, Vol. 113, pp. 1046-1052.
10. **M. G. Holland .** Analysis of lattice thermal conductivity. *Phy. Rev.* 1963, Vol. 132, pp. 24-61.
11. **P. G. Klemens .** Thermal resistance due to point defects at hight temperatures . *Phy. Rev.* 1960, Vol. 119, pp. 507-509.
12. **D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen.** Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories . *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, Vol. 86, pp. 105-111.
13. **P. G. Klemens.** The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections. *Proc. Phys. Soc.* 1955, Vol. 68, pp. 1113-1128.
14. **C. Nan, R. Birringer.** Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model. *Phys. Rev.* 1998, Vol. 57, 14, pp. 8264-8268.
15. **Slack, G. A.** *The thermal conductivty of nonmetallic crystals.* New-York : Academic press, 1979. 34, 1-73.
16. **D. J. Evans, G. P. Morris.** *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids.* s.l. : Academic Press, London, United Kingdom, 1990.
17. **F. Müller-Plathe .** A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *J Chem Phys.* 1997, Vol. 106, pp. 6082-6085.
18. **B. C. Daly, H. J. Maris.** Calculation of the thermal conductivity of superlattice by molecular dynamics simulation . *Physica B.* 2002, Vol. 316, pp. 247-249.
19. **B. C. Daly, H. J. Maris, K. Imamura, S. Tamura.** Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity of superlattices . *Phys. Rev. B.* 2002, Vol. 66, pp. 024301-7.
20. **C. Nieto-Draghi, J. B. Avalos.** Non-equilibrium momentum exchange algorithm for molecular dynamics simulation of heat flow in multicomponent systems. *Mol. Phys.* 2003, Vol. 101, pp. 2303-2307.
21. **X. L. Tang, J. J. Dong.** Pressure dependence of harmonic and anharmonic lattice dynamics in MgO: A First principles calculation and implications for lattice thermal conductivity . *Phys. Earth Planet Inter.* 2009, Vol. 174, pp. 33- 38.

22. **P. Chantrenne, S. Volz.** Thermique à l'échelle sub-micronique Introduction à la dynamique moléculaire. *Techniques de l'Ingenieur*. 2002, Vol. 8, pp. 290-291.
23. —. Thermique à l'échelle sub-micronique, Conduction thermique aux nanoéchelles. *Techniques de l'Ingenieur*. 2002, Vol. 8, pp. 290-291.
24. **L. Verlet.** Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*. 1967, Vol. 159(1), pp. 98-104.
25. —. Computer" experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review* . 1968, Vol. 165(1), pp. 201-215.
26. **S. Kotake, S. Wakuri.** Molecular dynamics study of heat conduction in solid materials. *JSME international journal. Series B, fluids and thermal engineering* . 1994, Vol. 37(1), pp. 103-108.
27. **S. G. Volz, G. Chen.** Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals. *Phys. Rev. B*. 2000, Vol. 61, pp. 2651-2656.
28. **S. Stackhouse, L. Stixrude, B. B. Karki.** Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals . *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2010, Vol. 71, pp. 253-269.
29. **P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski.** Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity . *Physical Review B* . 2002, Vol. 65(14), pp. 144-306.
30. **D. Terris, K. Joulain, D. Lemonnier, D. Lacroix, P. Chantrenne.** *Int. J. Ther. Sci.* 2009, Vol. 48, pp. 14-67.
31. **A. Majumdar, P. Reddy.** Role of electron–phonon coupling in thermal conductance of metal–nonmetal interfaces . *Applied Physics Letters* . 2004, Vol. 84(23), pp. 4768-4770.
32. **E. T. Swartz, R. O. Pohl.** Thermal boundary resistance . *Reviews of Modern Physics*. 1989, Vol. 61(3), pp. 605-671.

## 4. Chapitre

### Les expériences sur les grands instruments

#### I. Introduction

L'information la plus fondamentale à laquelle nous sommes confrontés avec un nouveau matériau est certainement sa structure. De ce point de vue la diffraction des rayons X et des neutrons donne une impulsion fondamentale dans l'étude des matériaux. Cependant, il existe de nombreux exemples où la connaissance des propriétés vibrationnelles facilite, sinon est même parfois indispensable à la compréhension des propriétés physiques des matériaux.

Généralement à partir du spectre vibrationnel nous pouvons calculer des propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique, l'entropie de vibration ou la conductivité thermique. Finalement, comme les vibrations testent le système électronique elles permettent de contrôler les changements qui s'y produisent et en définitive de nous donner des informations sur la structure du matériau. Les mesures de diffusion élastique et/ou inélastique permettent d'étudier la structure et les vibrations atomiques. Ces techniques donnent des informations importantes concernant des phénomènes tels que les transitions métal-isolant, la supraconductivité ou la dynamique de réseau. Pour un matériau monocristallin, il est possible de retrouver l'information complète concernant les excitations vibrationnelles, *i.e.* à la fois les fréquences des phonons et les vecteurs propres.

#### II. La théorie de la diffusion des neutrons

La diffusion des neutrons est une méthode dont l'objectif est de quantifier les interactions entre les neutrons et les atomes de l'échantillon. Elle répond à notre besoin d'obtenir des informations sur les paramètres structuraux et les caractéristiques dynamiques de nos échantillons. Les interactions se déroulent principalement entre les neutrons et les noyaux des atomes de l'échantillon. La technique de diffusion des neutrons va nous permettre de quantifier cette interaction entre les neutrons et les atomes.

La théorie de la diffusion des neutrons est simple. Nous avons un faisceau de neutrons avec un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une énergie  $E$ , donc décrit par une fonction d'onde  $\Phi_{\vec{k}}(\vec{k}, E)$  que nous connaissons. Ces neutrons vont être diffusés par l'échantillon. Nous allons attribuer un état indexé par le terme  $\lambda$  pour notre échantillon dans son état initial et nous décrivons l'état final de l'échantillon avec la lettre  $\lambda'$ . Ce second état correspond à la situation de l'échantillon après que le faisceau de neutron ait frappé celui-ci. Les neutrons vont interagir avec les éléments de l'échantillon et ils diffusent avec un vecteur d'onde  $\vec{k}'$ .

Pour décrire ce changement d'état, nous introduisons un terme que nous appellerons la différentielle de la section efficace de diffusion et que nous notons :  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'}$ . L'unité de la section efficace est le  $m^2$  mais le *barn* (b) est très souvent utilisé:  $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$ .

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{1}{\phi_{\text{flux incident}}} \frac{1}{d\Omega} \sum_{\vec{k}' \text{ dans } d\Omega} W_{(\vec{k}, \lambda) \rightarrow (\vec{k}', \lambda')} \quad (4-1)$$

La section efficace d'un système décrit la dynamique interne de la zone cible permettant la diffusion des neutrons. Elle est régie par la transition quantique au sein de cette cible, soit un changement d'état décrit par cette dynamique. Le terme dans la somme de l'équation (4-1) décrit l'ensemble des événements décrivant les transitions dans l'échantillon qui passe de l'état ( $\lambda$ ) vers l'état ( $\lambda'$ ) par seconde. Dans cette équation, nous pondérons en fonction du flux de neutron incident noté  $\phi_{\text{flux incident}}$  et de l'angle solide  $d\Omega$ , la probabilité de transition d'un état  $(\vec{k}, \lambda)$  vers  $(\vec{k}', \lambda')$ .

Pour calculer le terme de la somme dans l'équation (4-1), *i.e.* le taux de transition lié au changement d'état des neutrons et de l'échantillon, nous introduisons la règle d'or de Fermi. En physique quantique, cette règle est un moyen de calculer la probabilité de transition d'un système par unité de temps à partir d'un état propre énergétique d'un système quantique vers un continuum d'états propres,

par perturbation. En d'autres mots cette règle d'or permet d'établir le lien entre les transitions des états et la section efficace de diffusion.

$$\text{Soit} \quad \sum_{\vec{k} \text{ dans } d\Omega} W_{(\vec{k},\lambda) \rightarrow (\vec{k}',\lambda')} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\vec{k}'} |< \vec{k}'\lambda' | V | \vec{k}\lambda >|^2 \quad (4-2)$$

Dans l'équation (4-2), nous avons introduit le potentiel d'interaction  $V$ , entre les neutrons et les atomes de l'échantillon. Cette interaction dépendra des états des atomes dans l'échantillon, c'est pour cela que nous avons posé le terme  $\rho_{\vec{k}'}$ . C'est le nombre d'état par rapport à l'angle solide  $d\Omega$  par unité d'énergie. La représentation de cette différentielle permet d'évaluer la section de l'échantillon dans laquelle l'interaction régit par la diffusion des neutrons est faite. Nous la définissons comme une équation différentielle en fonction de l'angle solide  $d\Omega$  du faisceau de neutron qui cible l'échantillon (voir Equ. (4-3)).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{nombre de neutrons diffusé par seconde suivant un angle solide } d\Omega \text{ et les directions } \theta \text{ et } \phi_{\text{flux incident}}}{\text{avec une énergie entre } E' \text{ et } E' + dE'} \quad (4-3)$$

Pour établir l'équation (4-3), il faut calculer  $\Phi_{\text{flux incident}}$  qui est le flux de neutron incident. Puis nous obtenons l'expression de la différentielle au premier ordre de la section efficace (voir Equ. (4-4)). Il est important de mentionner que  $\vec{k}$ ,  $\lambda$  et  $\lambda'$  sont fixés durant le processus de diffusion des neutrons de masse  $m$ .

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |< \vec{k}'\lambda' | V | \vec{k}\lambda >|^2 \quad (4-4)$$

Ensuite, nous développons le terme de cette différentielle de la section efficace de diffusion sur l'ensemble des niveaux d'énergie des neutrons  $E'$ . Dans une expérience de diffusion, il y a une conservation de l'énergie de l'ensemble (échantillon + neutrons). Si  $E$  et  $E'$  sont l'état d'énergie initiale et finale des neutrons et que  $E_\lambda$  et  $E_{\lambda'}$  sont respectivement les niveaux d'énergie initiale et finale de l'échantillon, alors la loi de conservation de l'énergie implique que :

$$E + E_\lambda = E' + E_{\lambda'} \quad (4-5)$$

Par la suite, nous nous intéressons à l'expression de la double différentielle de la section efficace de diffusion, *i.e.* au nombre de neutrons, avec un vecteur  $\vec{k}$  et une énergie  $E$  qui sont diffusés suivant l'angle solide  $d\Omega$  et dont l'énergie finale est dans l'intervalle  $[E' ; E' + dE']$ . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer cette section efficace est donnée par l'expression suivante

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |< \vec{k}'\lambda' | V | \vec{k}\lambda >|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (4-6)$$

Dans notre modèle théorique, la fonction de distribution d'énergie de l'échantillon sera une fonction de Dirac. Dans les équations (4-4) et (4-6), nous avons introduit un potentiel d'interaction entre les neutrons et l'échantillon. Ensuite nous savons que tout système peut être représenté comme une succession d'atomes. Ce potentiel d'interaction est lié aux positions des atomes dans le système (voir Equ. (4-7)).

$$< \vec{k}'\lambda' | V_j(\vec{Q}) | \vec{k}\lambda > = < \lambda' | \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j)) | \lambda > = \int \chi_{\lambda'}^* \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j)) \chi_\lambda d\vec{R} \quad (4-7)$$

Cette expression des évènements de transition décrit les cas pour une diffusion sur une fonction cible qui ne dépend que des positions des atomes et des mouvements des neutrons. Dans ce cas les propriétés des neutrons se résument à leurs vecteurs d'onde. Ainsi nous pouvons introduire le vecteur de diffusion que nous notons  $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$  pour décrire la transition d'un état initial vers un état final des neutrons par rapport au changement des vecteurs d'onde des neutrons.

Par la suite nous sommes en mesure de définir une expression de la double différentielle de la section efficace en prenant en compte la dynamique des atomes dans le temps à la pulsation  $\omega$ , via leurs positions dans l'échantillon et de la longueur de diffusion notée  $b$ .

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}'_j(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(t))) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (4-8)$$

Cette expression (voir Equ. (4-8)) de la double différentielle de la section efficace de diffusion est la base des mesures spectrales à partir de laquelle nous pourrions évaluer les caractéristiques dynamiques de l'échantillon.

### 1. Les diffusions cohérente et incohérente

La longueur de diffusion nucléaire que nous avons notée  $b$  caractérise ce petit élément de diffusion. Cet effet peut être également issu du spin nucléaire et/ou de la présence ou non d'élément isotopique. Mais la diffusion d'un échantillon, ne se fait pas que sur un petit élément. Cette diffusion de l'échantillon avec le faisceau de neutron incident va engendrer de la diffusion incohérence.

À présent, nous allons séparer l'équation (4-8) en deux entités (voir Equ. (4-9) et (4-10)). La première sera appelée la différentielle de la section efficace de diffusion cohérente et la seconde correspondra à la partie incohérente.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}'_j(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(t))) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (4-9)$$

Et

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}'_j(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t))) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (4-10)$$

$$\text{Avec } \sigma_{\text{coh}} = 4\pi(\bar{b})^2 \quad (4-11) \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{inc}} = 4\pi[\bar{b}^2 - (\bar{b})^2] \quad (4-12)$$

Dans l'équation (4-9), la partie cohérente dépend de la corrélation entre les différentes positions d'un même noyau à différents instants  $t$ . De plus la corrélation entre la position des différents noyaux à différents instants est également définie dans ce terme. Cette partie cohérente de la diffusion amène à la construction d'interférence. Dans l'expression (4-10) liée à l'incohérence dans le calcul de la double différentielle de la section efficace, il n'y a qu'une corrélation. Elle prend en compte les positions d'un même noyau à différents instants. Les valeurs des sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente, respectivement  $\sigma_{\text{coh}}$  et  $\sigma_{\text{inc}}$  sont de l'ordre de  $10^{-28} \text{ m}^2$ . Ces valeurs sont différentes suivant les éléments, pour cela voir annexe A sur les éléments chimiques de nos composés mais aussi dans la référence de L. Koester (1).

La diffusion cohérente peut être interprétée comme le signal obtenu lorsque les termes  $b_j$  associés à tous les noyaux sont équivalents. Elle dépendra de la longueur de diffusion nucléaire moyenne d'un diffuseur. À cela, nous en convenons que la longueur de diffusion nucléaire de chaque sous-échantillon sera identique. Par la suite, nous pouvons évaluer avec les informations de la partie cohérente de la section efficace, la périodicité du potentiel moyen d'interaction, car ce potentiel est proportionnel à  $b^2$ .

### 2. Fonctions de corrélations

Précédemment, nous avons développé l'expression de la double différentielle de la section efficace de diffusion en fonction des opérateurs et en moyennant la dépendance thermique sur le système diffusé. Ces moyennes thermiques peuvent-être exprimées avec ce que nous appelons des fonctions de corrélations. Elles permettent de donner des informations sur les propriétés du système. Ce formalisme basé sur les fonctions de corrélations a été développé par Van Hove en 1954.

Dans les paragraphes précédents, nous avons développé l'expression de la double différentielle de la section efficace de diffusion comme une somme de deux termes. Un premier terme est le facteur dynamique de structure cohérente et le second implique la contribution incohérente. L'application de ce formalisme à l'aide des fonctions de corrélations dans le cas d'un réseau de Bravais avec des motifs monoatomiques, nous conduit à une nouvelle expression de la double différentielle de la section efficace de diffusion (voir Equ. (4-13)).

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left[ \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) + \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \right] \quad (4-13)$$

Les termes  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  et  $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$  que nous développons sont issues des expressions suivantes :

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t))) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (4-14)$$

Et

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t))) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (4-15)$$

Les deux expressions ci-dessus de  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  et  $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$  sont décrites par rapport aux fonctions de corrélations lesquelles dépendent de l'évolution des coordonnées des atomes dans le temps. Soit  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  est la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de densité de corrélation. De même  $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$  est la transformée de Fourier dans le temps et l'espace de la fonction d'autocorrélation sur les coordonnées de l'atome j. Par la suite, nous allons introduire ces nouvelles fonctions intermédiaires sans dimensions telles que :

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N_{atomes}} \sum_{j,j'} \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t))) \rangle \quad (4-16)$$

et

$$I_s(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N_{atomes}} \sum_j \langle \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0))) \exp(i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t))) \rangle \quad (4-17)$$

Où  $N_{atomes}$  est le nombre d'atomes dans le système diffusé. Ensuite nous introduisons les expressions des fonctions :  $G(\vec{r}, t)$ ,  $G_s(\vec{r}, t)$ ,  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  et  $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$  avec des fonctions intermédiaires  $I(\vec{Q}, \omega)$  et  $I_s(\vec{Q}, \omega)$ .

Ainsi nous obtenons les expressions de ces fonctions :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int I(\vec{Q}, t) \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{r})) d\vec{Q} \quad (4-18)$$

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I(\vec{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4-19)$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int I_s(\vec{Q}, t) \exp(-i(\vec{Q} \cdot \vec{r})) d\vec{Q} \quad (4-20)$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I_s(\vec{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4-21)$$

Les fonctions  $G(\vec{r}, t)$  et  $G_s(\vec{r}, t)$  sont respectivement les fonctions de corrélations de parités pour une diffusion cohérente et une diffusion incohérente. Elles dépendent du temps et leurs dimensions sont identiques et correspondent à l'inverse du volume. Nous appelons également ces entités, les fonctions

de Van Hove. Elles permettent de considérer la distribution de la densité atomique dans l'espace et le temps.

Ces fonctions de corrélations ont aussi un sens physique. Les fonctions de Van Hove représentent la densité de probabilité de trouver une particule  $i$  autour du point  $\vec{r}$  à l'instant  $t$  sachant qu'une particule  $j$  se trouvait autour de l'origine à l'instant initial ( $t=0$ ). La fonction  $G_s(\vec{r}, t)$  représente la densité de probabilité de trouver la particule  $i$  à l'instant  $t$  sachant qu'elle se trouvait à l'origine à l'instant initial, tandis que la fonction  $G(\vec{r}, t)$  correspond à la probabilité de trouver une particule  $j$  différente de  $i$  à l'instant  $t$  sachant que la particule  $i$  était à l'origine à l'instant initial.

En utilisant les équations (4-18), (4-19), (4-20) et (4-21), nous pouvons réécrire les expressions de la double différentielle de la section efficace de diffusion par rapport aux fonctions de corrélations de diffusion que nous venons de définir. Ces fonctions  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  et  $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$  sont les fonctions de diffusion du système et leurs dimensions sont l'inverse de l'énergie.

$$\text{Soit, } \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{k'}{k} \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) \quad (4-22)$$

et

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'_{inc}} = \frac{k'}{k} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad (4-23)$$

### 3. Théorie et mesures des modes de vibrations

Ce formalisme de la fonction de corrélation de paire classique indique une probabilité de la densité des particules localisées à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$ . Et la fonction de diffusion est dans l'espace et le temps une transformée de Fourier de la fonction de la densité de corrélation donc la signature structurale. La fonction de diffusion permet de déduire la position de tous les atomes à chaque instant. En conséquence il serait possible d'évaluer l'expression de la fonction,  $S(\vec{Q}, \omega)$  à partir du calcul de cette fonction de densité des particules. Pour cela les simulations numériques ouvrent une voie très intéressante dans la modélisation des matériaux. Deplus cette expression du facteur de structure dynamique peut être déterminée à l'issue des mesures par diffusion inélastique des neutrons. Généralement, les instruments TOF « *Time Of Light* » et les instruments TAS « *Three Axis Spectrometer* » sont très appropriés pour ce type de mesures.

À partir des expériences sur ces instruments, nous mesurons le spectre des excitations liés à ces processus de diffusion, soit l'intensité (nombre de neutrons) sur une poudre ou un monocristal dans une gamme d'énergie. Or l'intensité des neutrons au point  $(\vec{Q}_0, \omega)$  est donnée par le produit de la convolution (voir Equ. (4-24)) entre la fonction de résolution de l'instrument notée  $R(\vec{Q}, \omega)$  et par la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ , laquelle contient toutes les informations sur la dynamique de l'échantillon.

$$I(\vec{Q}, \omega) = S(\vec{Q}, \omega) \otimes R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) \quad (4-24)$$

Cette fonction de diffusion est la somme sur tous les modes du système. Elle dépend du facteur de structure inélastique comme nous l'avons introduit dans le chapitre (2). Ce facteur de structure inélastique d'un mode «  $s$  » dépend de l'intensité du facteur de structure élastique,  $F_{Bragg}(\vec{Q})$  des taches de Bragg (voir Equ. (4-25) et (4-26)).

$$F_{in,acous}(\vec{Q}, \vec{q}) = (\vec{Q} \cdot \vec{n}_{q,s}) \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{Q}_{Bragg}) F_{Bragg}(\vec{Q} + \vec{q}) \quad (4-25)$$

$$F_{Bragg}(\vec{Q} + \vec{q}) = \sum_j K(\vec{Q}) \exp(i(\delta(\vec{Q} + \vec{q}) \vec{R}_j)) \exp(-W_j(\vec{Q})) \quad (4-26)$$



Ainsi l'intensité du mode acoustique dépend de l'intensité du Bragg dont il vient et pondéré par le facteur de Debye –Waller noté  $W_j(\vec{Q})$ . Elle est observable suivant la condition sur le produit scalaire  $(\vec{Q} \cdot \vec{n}_{\vec{q},s})$ . Avec  $\vec{n}_{\vec{q},s}$  est le vecteur directeur unitaire présentant la direction de propagation du mode « s ».

Pour les modes acoustiques se propageant suivant les directions de haute symétrie, il existe une relation d'orthogonalité entre le vecteur de polarisation  $\vec{e}_{\vec{q},s}$  et le vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Ainsi, pour le mode transverse (longitudinal) acoustique,  $\vec{e}_{\vec{q},s}$  est orthogonal (colinéaire) à  $\vec{q}$ . Ainsi pour observer le mode transverse (longitudinal) acoustique, pour une direction  $\vec{q}$  donnée, il faut faire la mesure près d'un pic de Bragg tel que les vecteurs  $\vec{q}$  et  $\vec{Q}_{Bragg}$  sont (orthogonaux) colinéaires.

Pour une branche de phonon j avec une fréquence  $\omega_{\vec{q},j}$  et un vecteur de polarisation  $\vec{e}_{\omega,\vec{q},j}$ , nous déduisons la fonction de diffusion des neutrons (voir Equ. (4-27)).

$$S_{\text{acou},s}(\vec{Q}, \omega, T) \propto |F_{\text{ine},s}(\vec{Q}, \vec{q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{Bragg} - \mu \vec{q}) \frac{1}{\pi} N(\omega, T) \frac{2 \omega \Gamma_s(\vec{q}, T)}{(\omega^2 - \omega_s(\vec{q}))^2 + 2 \omega \Gamma_s(\vec{q})} \quad (4-27)$$

Dans la limite classique  $\hbar\omega \ll k_B T$  (300 K  $\Leftrightarrow$  25.852 meV), l'intégrale sur les énergies de la fonction réponse  $S_s(\vec{Q}, \omega, T)$  est donnée par l'équation (4-28). Elle est pondérée par le facteur de population  $N(\omega, T)$  et  $\mu$  est la constante élastique de l'intensité diffusée.

$$\int S_{\text{acou},s}(\vec{Q}, \omega, T) d\omega \approx \frac{k_B T}{n} (\vec{Q} \cdot \vec{n}_{\vec{q},s}) \frac{|F_{Bragg}(\vec{Q})|}{(\omega_s(\vec{q}))^2} \quad (4-28)$$

Nous voyons que si  $\vec{Q} = \vec{Q}_{Bragg} \times (\vec{q} \sim \vec{0})$ , l'intensité du mode acoustique est proportionnelle à l'intensité intégrée du pic de Bragg en centre de zone de Brillouin et le plus proche du mode  $|F_{Bragg}(\vec{Q})|^2 \propto I_{Bragg}$ . Et cette intensité évolue en  $1/(\omega_s(\vec{q}))^2$ . Ce mode acoustique est observable si le produit scalaire  $\vec{Q} \cdot \vec{n}_{\vec{q},s}$  est non nul.

Puis nous pouvons en déduire la norme du mode « s » comme le produit de l'intégrale de la fonction réponse et du rapport  $(\omega_s(\vec{q})/Q)^2$  :

$$\text{Norme}(\vec{Q}, \omega, T) = \frac{(\omega_s(\vec{q}))^2}{Q^2} \int S_{\text{acou},s}(\vec{Q}, \omega, T) d\omega \quad (4-29)$$

L'enjeu des mesures de diffusion inélastiques des neutrons comme des rayons X par la suite sera d'établir le facteur de structure dynamique permettant de représenter la distribution de l'intensité sur les modes de vibration du système. À partir de la norme nous étudions le comportement des modes acoustiques dans le système. Par exemple le critère sur une norme constante du mode en  $\vec{q}$  nous permet de confirmer que le mode dont nous suivons la dispersion depuis le centre de zone a un caractère acoustique.

### III. Les techniques expérimentales

L'étude de la dynamique de réseau est une tâche passionnante mais complexe. Elle n'est généralement réalisée que pour des branches de phonons dans les directions de hautes symétries et dans des systèmes simples (2) (3). Car cartographier les excitations vibrationnelles dans les milieux complexes n'est pas une tâche triviale (3) (4). Aussi, même lorsque nous disposons de monocristaux de grande taille et de bonne qualité, la détermination des courbes de dispersion est compliquée. Heureusement dans la plupart des cas nous n'avons pas besoin d'une information complète sur les propriétés vibrationnelles. D'une part les propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique sont définies en terme de densités des états de vibrations, qui peuvent être déterminées directement à partir de la mesure de  $S(\vec{Q}, \omega)$ , qui est la fonction de diffusion moyennée mesurée sur une poudre. D'autre part les phénomènes tels que l'anharmonicité, les changements de phase et les couplages électron-phonon, laissent des traces dans la fonction de diffusion notée  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Parfois il est seulement nécessaire

d'étudier le régime acoustique et les modes optiques à basse énergie pour rendre compte de ces phénomènes.

Le challenge dans une expérience est de définir les conditions optimales pour révéler ces phénomènes. Ensuite sur les données de ces expériences il faudra être capable d'extraire ces informations des mesures de la fonction de diffusion. Ce dernier point sera abordé dans la seconde partie de ce chapitre.

La spectroscopie en diffusion des neutrons ou « *Inelastic Neutrons Scattering – INS* » est en compétition avec nombre de techniques de laboratoire très performantes, principalement la spectroscopie optique. La réponse des mesures INS réside dans le fait que ce sont les neutrons qui vont être utilisés comme des sondes pour étudier la matière. Ils vont interagir avec les atomes dans l'échantillon. Ainsi nous serons capables d'établir une carte complète du spectre de vibration. Sur un principe similaire, il y a la diffusion inélastique des rayons X « *Inelastic X-rays Scattering – IXS* » qui permet d'étudier les vibrations des phonons grâce à l'interaction entre les atomes et les photons. Cette technique sera introduite plus précisément à la fin de ce chapitre.

Les spectroscopies Raman et infrarouge peuvent offrir une meilleure résolution en haute fréquence (dans la gamme des THz) mais elles sont limitées à la région de  $\vec{Q}$  autour du centre de zone. Elles sont sujet à de très sévères règles de sélection tandis que les neutrons couvrent le spectre complet, fournissant la densité des états de vibrations, les courbes de dispersion et même dans certains cas ils déterminent le schéma des déplacements vibrationnels. Les spectroscopies Raman et infrarouge ne seront pas utilisées dans mes travaux de thèse. Enfin les neutrons ont une très grande profondeur de pénétration. Ils nous permettent d'étudier les propriétés du cœur « *bulk* » du matériau. C'est pour cela que nous utilisons de grands échantillons monocristallins de l'ordre du  $\text{mm}^3$  pour les mesures de diffusion inélastique des neutrons. Avec un échantillon parfaitement défini, la diffusion inélastique est une excellente technique pour étudier la dynamique de réseau (5).

Pour la spectroscopie vibrationnelle, en particulier avec des échantillons cohérents, il est bien sûr souhaitable d'avoir accès à la gamme de  $\vec{Q}$  la plus large possible. Cependant, cela est seulement possible en ayant de grandes énergies incidentes ce qui dans la plupart des cas signifie une sévère perte dans la résolution en énergie. La résolution en énergie est importante pour au mieux répondre à la problématique de l'expérience. Ainsi le choix de l'instrument et en particulier les paramètres instrumentaux tels que la longueur d'onde incidente doit être examiné au cas par cas. Une fois l'expérience réalisée, les données brutes doivent être converties en variables physiques, c'est la phase de réduction de données. Dans le cas des mesures avec des monocristaux ceci peut s'avérer une tâche plutôt facile, si les pics des phonons sont nettement séparés. En principe, il serait possible de cartographier l'espace réciproque et de définir les courbes de dispersion complètes simplement en identifiant les pics d'intensité des phonons dans la fonction de diffusion.

En pratique une bonne résolution expérimentale à la fois en  $\omega$  et en  $\vec{Q}$  ne sont pas toujours possibles, *i.e.* si nous avons une résolution en  $\vec{Q}$  optimale, alors la résolution en  $\omega$  est dégradée. Dans la plupart des cas la résolution en énergie est plus large que la largeur physique des modes de phonons dans les courbes de dispersion. Ceci est une difficulté car nous mesurons un ensemble de pics dans le spectre des vibrations. Pour retrouver l'information sur les fréquences du réseau donc la position des phonons et leurs largeurs, il est indispensable de faire des calculs avec des modèles numériques combinés avec une convolution de la fonction de résolution de l'instrument. Ainsi les calculs permettent de prédire les intensités diffusées et les positions des excitations en fonction de  $\vec{Q}$  et  $\omega$ . Cette démarche guide dans le traitement des branches de dispersion. Elle sera utilisée dans chacune de nos expériences.

La détermination des intensités des excitations est essentielle car elle contient l'information concrète. Dans le cas des échantillons polycristallins ou amorphes la diffusion est continue dans l'espace  $(\vec{Q}, \omega)$ . Nous ne devons pas nous attendre à un spectre fortement structuré. Ceci implique des mesures de bruit de fond et de normalisation indispensables pour corriger cet effet. Le problème du bruit de fond devient particulièrement important quand nous utilisons des environnements lourds autour des échantillons tels que des cellules sous vide. En dehors de ces sources externes de perturbation, les données sont intrinsèquement perturbées par la diffusion multiple et par l'absorption. Nous ne pouvons

jamais éviter complètement la diffusion multiple. Afin d'avoir une statistique raisonnable sur les données il est nécessaire d'avoir une certaine quantité de matière de l'échantillon dans le faisceau. Plus il y a de matière et plus grande est la probabilité qu'un neutron soit diffusé plusieurs fois. Mais comme la diffusion inélastique est très faible la diffusion multiple impliquant plus d'un événement inélastique est encore faible. La diffusion multiple implique un mélange à différentes valeurs de  $\vec{Q}$  mais pas différentes énergie des modes de vibration. D'autre part la diffusion multiple est locale en  $\omega$  non locale en  $\vec{Q}$ . Ce mélange par les effets de diffusion multiple est plus ou moins isotrope. Comme le signal d'un phonon décroît vers zéro comme  $Q^2$ , cette contribution constante de la diffusion multiple dominera le signal aux faibles  $\vec{Q}$ . Mais la diffusion multiple est importante aux grandes énergies.

Nous avons présenté la théorie sur les mesures des spectres vibrationnelles avec les neutrons. Les mesures sur les grands instruments permettent de bien voir la dynamique du système. Dans la suite nous détaillerons les techniques expérimentales inélastiques utilisées dans ma thèse avec plus de détail. Nous commencerons par présenter la spectroscopie à l'aide d'un spectromètre 3-axes et de la méthode spin-echo. Ensuite nous présenterons notre méthode sur le traitement des données issues des expériences sur les spectromètres trois-axes. Puis nous présenterons l'instrument temps de vol. Pour terminer nous parlerons des rayons X avec la diffraction et la diffusion inélastique.

#### IV. Le spectromètre trois-axes

Les spectromètres trois axes ou « *Three Axis Scattering – TAS* » sont principalement utilisés sur les sources à flux continue comme à l'ILL, à FRMII et au LLB. Ces réacteurs produisent des neutrons dont les énergies sont entre 1 meV et 200 meV (12 K– 2400 K). Ces chiffres sont donnés par rapport à la puissance des installations lesquelles produisent des puissances de 54 MW, 20 MW et 14 MW respectivement (ILL, FRMII et LLB). Cette large gamme d'énergie fournie par les réacteurs permet de classer les neutrons incidents suivant trois catégories.

- i. Pour une faible énergie, soit inférieur à 20 meV les neutrons sont dits « froids ». Nous pouvons citer les spectromètres comme 4F1, et 4F2 (LLB) et IN12 (ILL) et PANDA à (FRMII).
- ii. Pour une gamme d'énergie de 10 meV à 130 meV, les neutrons sont dits « thermique ». Les spectromètres trois axes thermiques sont 1T et 2T (LLB), puis IN3, IN8 et IN22 (ILL) et PUMA et TRISP (FRMII).
- iii. Pour les hautes énergies, entre 60 meV et 500 meV, les neutrons sont dits « chauds ». Seul le spectromètre IN1 à l'ILL permet de travailler dans de telles conditions.

Les différents spectromètres ont été comparés, ainsi nous avons suivant les conditions en énergie et en moment pour nos mesures sur nos échantillons, choisi un instrument. Les résultats présentés dans ma thèse ont été obtenus sur les spectromètres trois-axes thermiques 2T au LLB et puis sur IN22 à l'ILL. Tous d'abord nous voulions mesurer des phonons entre 2 meV et 26 meV, tout en conservant un flux de plus fort possible. En plus nous avons mesuré les branches de phonons autour des pics de Bragg à des valeurs de  $\vec{Q}$  assez grande, donc nous avons travaillé à une longueur d'onde de l'ordre de 2.662 Å. Les spectromètres sur la source thermique peuvent travailler dans ces conditions à contrario des spectromètres sur la source froide. Nous devons également rappeler que nos mesures sur ces instruments à l'aide de la neutronique impliquent une activation dite nucléaire des échantillons, donc impose de lourdes contraintes sur le stockage et le transport des échantillons.

Le spectromètre trois-axes est l'un des instruments les plus sollicités dans la diffusion neutronique de la matière condensée. Il est utilisé principalement, pour étudier les mouvements des atomes dans les échantillons sous l'effet d'une vibration. Le nom de cet instrument se réfère aux différentes mobilités dans l'orientation du monochromateur, de l'échantillon et de l'analyseur (Figure 4-1).

Les neutrons émergeant du faisceau blanc issu du réacteur sont conduits dans un guide à neutron lequel a une distribution en énergie très large. Un grand monocristal que nous appelons aussi monochromateur, est monté à la sortie du guide de neutrons. Il permet de sélectionner les neutrons à une

réflexion de Bragg qui ont un vecteur d'onde  $k_i$  (Figure 4-1). Où  $d_m$  est la distance interréticulaire du cristal du monochromateur et  $\theta_m$  l'angle associé pour avoir la sélection de Bragg (voir Equ. (4-30)).

$$k_i = \frac{2\pi}{2d_m \sin(\theta_m)} \quad (4-30)$$

Le faisceau de neutron sélectionné sur le monochromateur va être focalisé en courbant un peu la face de réflexion du monochromateur, sur l'échantillon. Ensuite ils seront diffusés dans toutes les directions par l'échantillon. Au préalable l'échantillon a été aligné par rapport au repère de l'appareil pour travailler dans un plan de diffusion choisi.

Avec l'aide d'un analyseur, nous choisissons de ne détecter que les neutrons qui ont changé une quantité d'énergie  $\hbar\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Puis nous posons les conditions sur le faisceau de neutron et l'échantillon tel que nous pouvons faire coïncider le vecteur d'onde du neutron avec un vecteur d'onde souhaité du réseau réciproque. Nous avons la sélection dans la direction spécifique de diffusion des neutrons par l'échantillon. Ensuite les neutrons diffusés sont sélectionnés via le module de leur vecteur d'onde avec l'analyseur lequel est positionné en réflexion de Bragg pour le vecteur d'onde  $k_f$  (voir Equ. (4-31)).

$$k_f = \frac{2\pi}{2d_a \sin(\theta_a)} \quad (4-31)$$

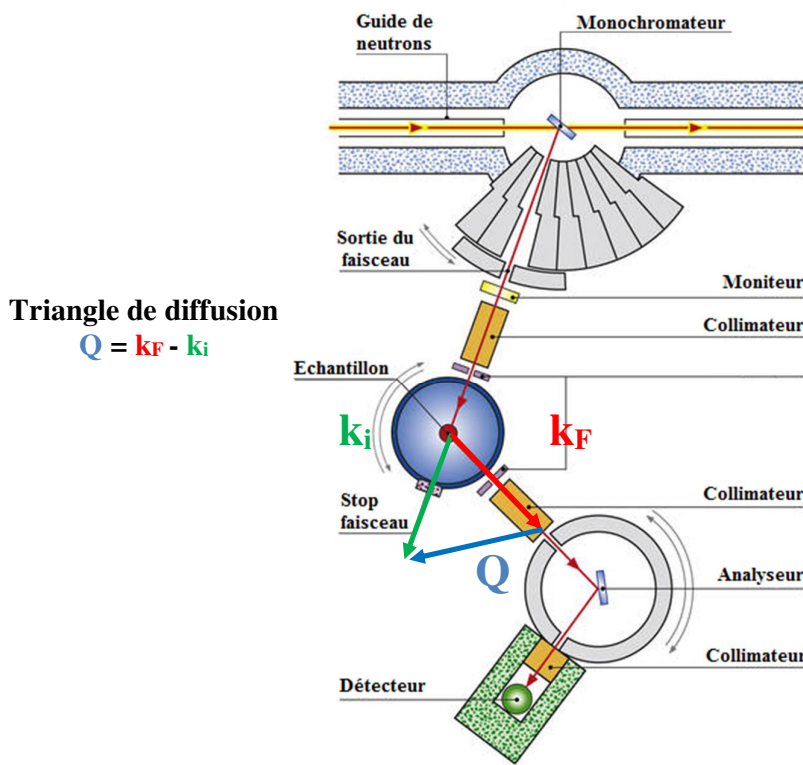


Figure 4-1 : Représentation d'un spectromètre 3 axes (IN3, instrument à l'ILL) similaire à IN22. Nous voyons les 3 axes de rotation de l'instrument qui nous permet de mesurer une énergie d'échange entre les neutrons incidents et l'échantillon suivant un vecteur d'onde  $\vec{Q}$ . Nous pouvons trouver plus d'information sur le site de l'ILL et sur l'instrument IN22 (6).

Dans cette configuration de sélection, nous mesurons les neutrons diffusés par les atomes de l'échantillon dans le plan de diffusion de l'appareil. Les neutrons sont caractérisés par le couple  $(k_i, k_f)$ . Puis les neutrons frappent le détecteur, lequel permet de les compter. Ceci permettra de définir par la suite l'intensité mesurée en nombre de coups/s ou coups/moniteur. Finalement le spectromètre trois-

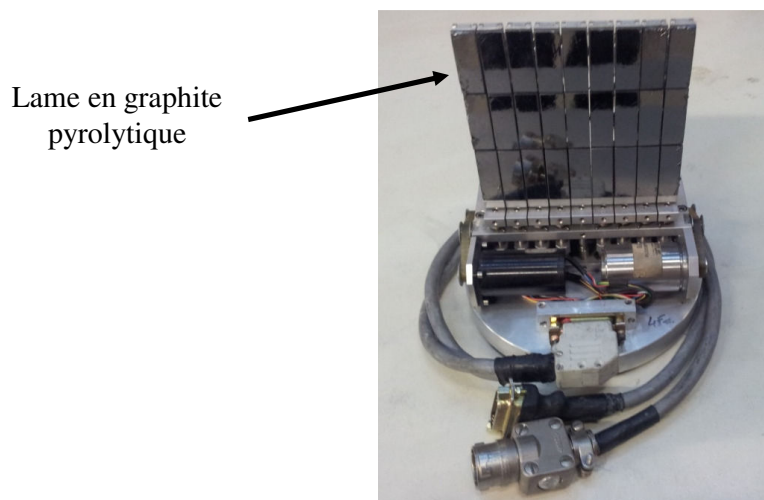
axes permet une analyse ponctuelle de n'importe quel point ( $\vec{Q}, \omega$ ) où  $\vec{Q}$  est le vecteur d'onde de diffusion correspondant à  $k_i$  et  $k_f$  dans le plan de diffusion.

Sur les spectromètres 3-axes, nous préférons travailler à  $k_f$  constant. Nous utilisons toujours sur nos expériences des filtres sur le trajet des neutrons diffusés. Les filtres suppriment les harmoniques d'ordre supérieur. Le filtre est un bloc de graphite d'environ 5 cm d'épaisseur présentant un empilement de feuillets hexagonaux non compacts, de graphène suivant l'axe [001] avec une mosaïcité d'environ  $3^\circ$ . Ce type de filtre est efficace pour un  $k_f$  égal à 2.662 Å. Nous avons travaillé soit en mode focalisé horizontalement sur le monochromateur et analyseur soit en utilisant des collimations ( $10'$ ,  $20'$ , ...,  $60'$ ) placées sur le chemin optique des neutrons. Ces éléments complémentaires modifient beaucoup la résolution instrumentale et par conséquent les mesures brutes. D'ailleurs dans nos mesures INS, la résolution instrumentale était améliorée d'un facteur 1.5 avec des collimations de  $20'$  sur le spectromètre 2T au LLB.

En résumé, dans les expériences sur un spectromètre 3 axes, nous chercherons à mesurer l'intensité, le nombre de neutrons diffusés par unité de temps, en fonction de  $\vec{Q}$  et de  $\omega$ . Ensuite nous déduisons la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Ce terme contient des informations sur la structure et la dynamique de l'échantillon. Enfin, nous évaluerons également le profil des branches de dispersion, pour ensuite les comparer aux résultats issus des simulations. Des détails supplémentaires sur les instruments TAS peuvent être trouvés dans le chapitre traitant de la diffusion inélastique des neutrons sur monocristal, Le spectromètre 3-axes, page 357 (7).

À présent nous développons certains des éléments lesquels ont été bien choisis pour chacune de nos expériences de diffusion inélastique des neutrons sur les spectromètre 3-axes.

Monochromateur et analyseur : Les monochromateurs et les analyseurs sont généralement constitués de cuivre ou de graphite pyrolytique ou de silicium ou de germanium. Le choix des monocristaux est avant tout en rapport aux dimensions, la mosaïcité et la réflectivité des monocristaux en question. Ainsi les monocristaux de graphite pyrolytique sont des matériaux similaires au graphite, mais avec des liaisons covalentes entre ses couches de graphènes. Ils présentent une très bonne réflectivité ce qui permet d'obtenir un haut flux. Dans la figure ci-dessous nous présentons l'analyseur standard disponible sur l'instrument 2T au LLB. Il est constitué d'un ensemble de 27 lames de graphite alignées optiquement sur trois rangées. Cet analyseur peut être courbé horizontalement et verticalement afin d'optimiser le flux sur l'échantillon.



*Figure 4-2 : Analyseur PG002 sur 2T au LLB, avec 27 lames de graphites courbés en pyrolytique. Il a une mosaïcité de  $30'$  et une petite distance interréticulaire,  $d_{m,a} = 3.3535$  Å.*

La mosaïcité des cristaux de graphite est isotrope et de l'ordre de  $30'$  à  $50'$  suivant l'axe verticale des plans de graphène. Pour les monocristaux de cuivre, la mosaïcité est mieux contrôlée, elle se situe autour de  $10'$  à  $30'$ . Le choix des monocristaux donc des monochromateurs et analyseurs dépend aussi

des distances interréticulaires,  $d_{m,\alpha}$  ( $m$  : monochromateur et  $\alpha$  : analyseur). La distance interréticulaire permet d'établir la correspondance entre le vecteur d'onde incident sur le cristal et l'angle de diffusion. Généralement pour une étude de diffusion inélastique des neutrons, nous utilisons le cristal avec la plus petite distance interréticulaire, soit en exemple PG002 :  $d_{m,\alpha} = 3.3535 \text{ \AA}$  et pour le cuivre Cu111 :  $d_{m,\alpha} = 2.0831 \text{ \AA}$ . Une distance interréticulaire faible implique que la résolution en énergie est améliorée notamment dans le régime linéaire de la dispersion des phonons. Enfin les monocristaux sont aussi choisis par rapport à leur capacité de filtrage. Ainsi le monocristal de silicium Si111 sera meilleur car il permet de mieux supprimer les harmoniques d'ordre 2. Par contre le monocristal PG002, ne supprime pas les harmoniques d'ordre 2 donc il sera toujours utilisé avec un filtre en graphite placé après l'échantillon ( $k_f = 2.662 \text{ \AA}$ ) ou dans le cas des neutrons froids avec un filtre de Béryllium à basse température dont la longueur d'onde de coupure se situe à  $4.05 \text{ \AA}$ . À cette longueur d'onde, le filtre laisse passer 90% du flux. Pour limiter son impact il sera placé sur  $k_f$ .

Détecteur et moniteur : Le détecteur est un autre élément essentiel dans nos expériences car il permet de compter le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon. Pour détecter les neutrons, nous utilisons des compteurs à gaz sous pression pour obtenir une efficacité de 100% pour tous les vecteurs d'onde. Le gaz absorbant est composé de  $^3\text{He}$  ou  $\text{BF}_3$ .

Il existe un second système de détection des neutrons dans l'appareillage instrumental, il s'agit du moniteur. C'est un conteneur rempli d'un élément absorbant, généralement  $^3\text{He}$ . Cet appareil est important car dans une expérience INS, nous faisons des mesures en utilisant un moniteur comme référence. Ainsi une petite partie des neutrons sont réfléchis par le monochromateur. Le moniteur permet de s'assurer que le même nombre de neutrons arrive sur l'échantillon pour chaque point de mesure. Ce point est important car le flux de neutrons dépend de l'énergie incidente qui varie lors d'un scan en énergie.

Environnement de l'échantillon : Dans ma thèse nous avons utilisé plusieurs types d'environnement sur nos échantillons : le cryostat, le cryofour et le displax. Les cryostats usuels sont à doigt froid avec une circulation d'hélium liquide. La température est définie au niveau du doigt froid donc au plus près de l'échantillon. Avec un cryostat conventionnel nous pouvons travailler dans une gamme de températures comprises entre 1.5 K et 300 K. Par contre, le cryostat présente le désavantage d'avoir un temps d'action très long, notamment pour les descentes en température. Le cryofour est basé sur les mêmes spécificités que le cryostat, mais il permet de travailler sur une plus large gamme de température de 10 K à 600 K. En neutronique, le temps pour une expérience est très précieux. Pour cela nous utilisons un displax à la place du cryostat. Sur le principe, le displax est un système de refroidissement avec un gaz d'échange. Le displax a l'avantage d'avoir un temps de réponse très court, autour de 30 minutes pour passer de 10 K à 100 K. Mais nous ne pouvons pas descendre à des températures situées en dessous de 10 K.

Collimations : La divergence du faisceau est principalement liée à la source, à la mosaïcité du monochromateur et la mosaïcité de l'analyseur. Nous pouvons réduire cette divergence en plaçant sur la trajectoire des neutrons des collimations. Ce sont des assemblages de lames parallèles constituées d'un matériau absorbant. Actuellement les lames sont des feuilles en plastique comprenant du Gadolinium et maintenues tendues dans une structure métallique. Dans les expériences trois axes, les valeurs des collimations varient typiquement de  $10^\circ$  à  $60^\circ$ . Les collimations sont généralement utilisées pour contrôler la divergence horizontale du faisceau. Elles sont employées dans les cas où nous avons besoin d'une bonne résolution. Mais il faut supprimer la courbure horizontale du monochromateur et de l'analyseur. Par conséquent le flux est diminué et plus rapidement que le gain que nous obtenons sur la résolution. Nous l'avons observé dans nos mesures sur l'instrument 2T au LLB, avec un gain sur la résolution d'un facteur 1.5 mais une perte d'un facteur 100 sur le flux de neutrons détecté.

Plus d'informations sur les équipements pour les expériences de diffusion inélastique des neutrons sont disponibles à l'ILL (8).

## V. La résolution dans un instrument trois axes

La technique de diffusion inélastique des neutrons avec un spectromètre trois axes permet de mesurer pour un vecteur d'onde  $\vec{q}$  et une énergie  $\omega$  une excitation (phonon, magnon, *etc.*). Mais du fait de la complexité de l'instrument et des imperfections possibles, nous ne mesurons pas exactement un point  $(\vec{q}, \omega)$  mais un petit volume autour de ce point. Il s'agit de l'ellipsoïde de résolution (Figure 4-3).

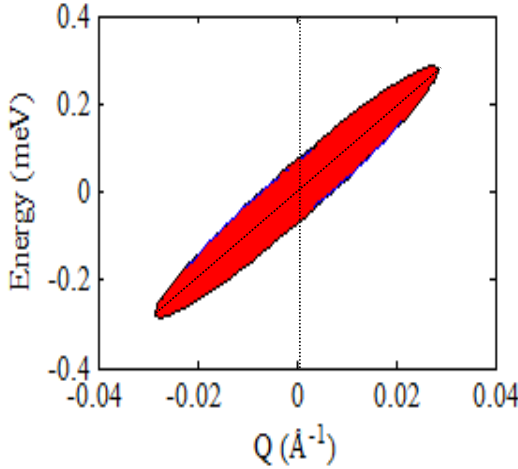


Figure 4-3 : Ellipsoïde de résolution sur un spectromètre TAS (IN3) simulée avec MFIT, pour un monochromateur et analyseur PG002 et  $Q$  est la direction de propagation des phonons.

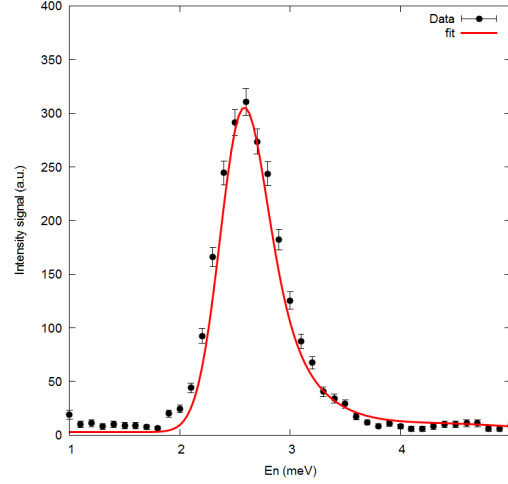


Figure 4-4 : Mesure INS sur le clathrate d'or à  $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . L'effet 4D de la résolution de l'instrument est visible avec la longue trainée à droite du pic. En rouge le fit avec l'effet 4D.

Dans une expérience INS nous déplaçons cet ellipsoïde, dans l'espace 4D  $(\vec{q}, \omega)$ , pour croiser la branche de dispersion que nous voulons mesurer. L'intensité de la mesure de l'excitation n'est autre que la convolution du phénomène physique avec cet ellipsoïde. La mesure dépend très fortement de la forme de cet ellipsoïde, de son orientation par rapport à la surface de la dispersion et de la divergence verticale du faisceau. Cet effet de résolution est observé sur le profil du pic pour lequel une forme asymétrique est un effet de convolution avec la résolution 4D que nous appelons "effet de focalisation" (Figure 4-4).

La résolution d'un spectromètre TAS est limitée en  $\vec{q}$  et  $\omega$  par le volume de l'ellipsoïde. Ces contraintes sont définies dans le cadre du théorème de Liouville, qui stipule que le volume de la fonction de distribution caractérisant le faisceau de neutrons doit rester constant le long de n'importe quelle trajectoire de l'espace des phases. Dans le cadre de la diffusion neutronique, cette relation se traduit par le fait qu'une augmentation du flux de neutrons au niveau de l'échantillon implique la dégradation de la résolution en transfert de moment et d'énergie. L'amélioration de la résolution de mesure passe donc traditionnellement par l'utilisation de collimations plus strictes ou de cristaux pour les monochromateurs et les analyseurs présentant des mosaïques très faibles, ce qui aura toujours pour effet de réduire l'intensité et donc d'accroître en conséquence le temps nécessaire pour obtenir une statistique raisonnable sur les mesures.

Il existe des méthodes de calcul permettant d'évaluer la résolution expérimentale lors des mesures sur un instrument du type 3-axes. Il y a deux méthodes principales lesquelles reposent sur les approximations de Cooper-Nathan et de Popovici.

### 1. Fonctions de résolutions

Le calcul de la fonction de résolution pour les spectromètres à neutron a reçu une forte attention dans l'analyse des données des 3-axes depuis les années 50 et 60. L'une des premières références que nous avons trouvées figure dans l'article de M. T. Cooper et R. Nathans en 1967.

La base de ces théories porte sur des techniques de calcul prenant en compte le concept de fonction de transmission angulaire présentée dans les travaux de Marin, Foote, Landon et Bois (1956) et développée par la suite par Caglioti, Paoletti et Ricci (1958). Mais il a été reconnu ensuite que ce type de description des dispositifs expérimentaux en termes de distributions angulaires est incomplète et qu'il est nécessaire de prendre en considération la distribution spatiale globale, comme Dietrich (1968) et Dorner (1970) l'ont suggéré. Dans les années 1960 et 1970, il y a eu des avancées majeures sur le développement de ces fonctions de résolutions dans les spectromètres 3-axes. Deux méthodes ont émergées, il s'agit de l'approche de Cooper Nathans (9) en 1967 et la seconde est celle de Popovici (10) en 1975. Ces deux approches sont très utilisées encore aujourd'hui pour calculer la fonction de résolution des spectromètres 3-axes.

### 1.1 L'approche de Cooper Nathan

Pour calculer la résolution dans l'approche de Cooper Nathan, nous supposons que la fonction de transmission pour un jeu de fente, de collimation et des réflexions causées par les mosaïques et la courbure du monochromateur et de l'analyseur peuvent être représentée par des distributions gaussiennes. Cette supposition nous permet de calculer explicitement une forme analytique pour la fonction de résolution en n'importe quel point  $\vec{Q}$  de l'espace réciproque et pour n'importe quel ensemble de valeurs pour les paramètres instrumentaux.

Dans l'approche de Cooper-Nathan, le monochromateur est positionné pour refléter la longueur d'onde exigée avec un maximum de réflectivité que nous notons  $P_M$ . Et nous supposons que la diffusion associée à la mosaïque est définie par une distribution gaussienne,  $\eta_M$ . Nous déduisons la probabilité de diffusion des neutrons incidents par la fonction,  $P(\Delta k_i, \eta_M, \gamma_M)$ , avec  $\gamma_M$  représente la divergence du monochromateur dans chaque direction de l'espace. Un raisonnement similaire est fait pour l'analyseur, mais dans ce cas nous nous intéressons aux neutrons diffusés par l'échantillon, donc la probabilité de réflexion des neutrons sur l'analyseur dépendra de  $k_F$  telle que  $P(\Delta k_F, \eta_A, \gamma_A)$ .

Généralement ces probabilités sur le monochromateur et l'analyseur sont séparées en deux termes indépendants. Il y a une contribution  $P_H$  pour le terme horizontal et une vertical  $P_V$ . Ainsi la probabilité totale  $P$  est le produit de ces deux entités, telle que  $P = P_H \times P_V$ . Ensuite la valeur de la fonction de résolution à un point donné  $\vec{Q}$  de l'espace réciproque est obtenue en intégrant la probabilité totale sur tous les chemins possibles des neutrons dans l'instrument et sur une distribution spectrale des vecteurs d'onde ( $\vec{k}_I, \vec{k}_F$ ) en ce point de l'espace réciproque (voir Equ. (4-32)).

$$R(\omega, \vec{Q}) = \int P(\omega, \vec{Q}) d\vec{k}_I d\vec{k}_F \quad (4-32)$$

Mais avant d'intégrer cette équation (4-32) dans cet ensemble et pour prendre en compte la distribution des vecteurs d'onde incident et diffusé, nous faisons une transformation telle que la fonction de résolution soit définie comme une fonction de  $\omega_0$  et  $\vec{Q}_0$  et d'une variation autour de ces valeurs de  $\omega_0$  et  $\vec{Q}_0$  ainsi la fonction de résolution sera définie par l'expression  $R(\omega_0, \Delta\omega_0, \vec{Q}_0, \Delta\vec{Q}_0)$ . Ensuite nous déduisons que l'intensité mesurée sur le détecteur sera donnée par la section efficace de diffusion qui dépend de la fonction de résolution de l'instrument (voir Equ. (4-33)).

$$I(\omega_0, \vec{Q}_0) = \int R(\omega_0 + \Delta\omega_0, \vec{Q}_0 + \Delta\vec{Q}_0) \sigma(\omega_0 + \Delta\omega_0, \vec{Q}_0 + \Delta\vec{Q}_0) \Delta\vec{Q} \Delta\omega \quad (4-33)$$

Il est vrai que nous avons une section efficace qui est une fonction delta en un point particulier de l'espace réciproque  $\vec{Q}_0$ . Donc nous pouvons mesurer directement l'amplitude de la fonction de résolution en ce point. Une section efficace est mesurable sur une réflexion de Bragg du cristal. Et nous les utilisons pour déterminer la fonction de résolution en ce point  $\omega = 0, \vec{Q} = \vec{Q}_B$ . Cependant, nous ne pouvons pas déplacer cette fonction delta continuellement dans l'espace réciproque et ainsi déterminer la fonction de résolution pour des points dans l'espace réciproque. Pour s'abstenir de ce problème, nous supposons que la fonction de résolution est indépendante de  $\omega_0$  et de  $\vec{Q}$  pour de petites déviations autour des valeurs  $\omega = 0$  et  $\vec{Q} = \vec{Q}_B$ . Cette supposition reste valable dans les cas où  $\vec{Q}_B$  n'est pas trop grand.



L'approximation de Cooper et Nathans (1967) permet d'établir une expression spécifique pour la fonction de résolution qui dépendra des facteurs décrivant les probabilités  $P(\vec{k}_i)$  et  $P(\vec{k}_f)$  comme un produit des deux fonctions indépendantes de  $\vec{r}$ . Cette approche est correcte pour les spectromètres avec des courbures faibles sur les monochromateurs et analyseurs, des collimateurs faibles et aussi lorsque la corrélation entre les variables spatiales et angulaires est faible. Le problème qui peut se produire est que si les cristaux courbés sont utilisés pour le monochromateur et l'analyseur, alors cette corrélation entre les angles et les distances est forte et il n'est plus possible de la négliger. Enfin nous pouvons mentionner que la méthode montre aussi un désaccord systématique sur la détermination des largeurs calculées et observées des phonons. C'est pour cela que nous avons travaillé sur la méthode de calcul de la fonction de résolution avec l'approche de Popovici.

## 1.2 L'approche de Popovici

Les divergences du faisceau de neutrons sont influencées non seulement par les collimations, mais aussi par les formes et les dimensions de la source, du monochromateur, de l'échantillon, de l'analyseur et du détecteur (10). L'approche de Popovici complète le calcul de la fonction de résolution avec les variables angulaires décrivant le positionnement des éléments du spectromètre les uns par rapport aux autres. Nous prenons aussi dans cette méthode les variables pour définir les coordonnées  $\vec{r}$  des points où le neutron est émis par la source ( $r_0$ ), reflété dans le monochromateur ( $r_1$ ), diffusé par l'échantillon ( $r_2$ ), reflété de nouveau dans l'analyseur ( $r_3$ ) et enfin compté dans le détecteur ( $r_4$ ). Ces éléments décrivant la géométrie de l'instrument seront imposés dans les composantes de la matrice de covariance qui comme dans la méthode de Cooper-Nathan sera normalisée pour prendre en compte le ratio des neutrons détectés sur le ratio des neutrons incidents.

## 2. Calcul analytique

M. J. Cooper et R. Nathan ont calculé analytiquement cette fonction de résolution (voir Equ. (4-34)). Ils ont donné la formule de la résolution au premier ordre dépendant de  $X_{1:3} = (\vec{Q} - \vec{Q}_0)_{x,y,z}$  et  $X_4 = \omega - \omega_0$ . Les termes  $X_1$  et  $X_2$  correspondent aux composantes de la résolution dans le plan de diffusion. Et  $X_3$  donne la partie verticale donc hors du plan de diffusion. Au premier ordre la résolution est indépendante de la partie verticale. La matrice A est symétrique et de dimension 4. Toutes les valeurs de cette matrice sont positives. Le volume à 4D défini par cette équation (4-34) et dépendant des facteurs X et de la matrice A, nous permet de déduire l'ellipsoïde de résolution.

$$R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = R_0 \exp(-\sum_{i,j=1:4} X_i A_{ij} X_j) \quad (4-34)$$

Pour compléter le calcul de la fonction de résolution, il faut calculer le paramètre  $R_0$ . B. Dorner et al. (11) ont développé les formules pour calculer le volume incident et diffusé (voir Equ. (4-35) et (4-36)). Ainsi nous pourrions calculer le facteur de normalisation de la fonction de résolution.

$$V_i = \int A'(|\vec{k}_i|) P_i(\vec{k}_i) dV_i \sim k_i^3 \cotan(\theta_m) \quad (4-35)$$

$$V_f = \frac{h}{m} \int P_f(\vec{k}_f) dV_f \sim k_f^3 \cotan(\theta_a) \quad (4-36)$$

Le paramètre  $A'(|\vec{k}_i|)$  est la distribution maxwellienne du flux de neutron incident. Les paramètres  $P_i(\vec{k}_i)$  et  $P_f(\vec{k}_f)$  sont les probabilités de transmission des neutrons. Ainsi le facteur  $R_0$  qui normalise la fonction de résolution donnée dans l'équation (4-34) est défini par le produit des expressions (4-35) et (4-36), dans l'équation ci-dessous :

$$V_i V_f = \int R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = \frac{\pi^2 R_0}{\sqrt{\det A}} \quad (4-37)$$

Nous déduisons une expression analytique pour calculer la fonction de résolution d'un trois axes à partir de l'équation (4-34).

À présent il est intéressant de calculer les composantes de la matrice A déterminant pour la fonction de résolution. Ces composantes dépendent des paramètres du spectromètre tel que les distances, les dimensions des éléments, voir tableau ci-dessous :

<u>Source et guide</u>	<u>Monochromateur</u>
Largeur : 9 cm et Hauteur : 15 cm Distance guide et monochromateur : 480 cm	d-spacing: 3.3535 Å Mosaïcité : 0.015 radians Largeur : 15 cm et Hauteur : 13 cm Distance monochromateur et échantillon : 210 cm Mosaïcité verticale : 0.007 radians
<u>Analyseur</u>	<u>Détecteur</u>
d-spacing : 3.3535 Å Mosaïcité : 0.009 radians Largeur : 15 cm et Hauteur : 10.5 cm Distance échantillon et analyseur : 95 cm Courbure verticale analyseur : 0.70°	Largeur : 2.5 cm et Hauteur : 8 cm Distance entre analyseur et détecteur : 65 cm

Tableau 4-1 : Paramètres du spectromètre 3-axes, 2T au LLB, pour une configuration standard.

Donc à partir des paramètres du spectromètre et la configuration pour nos mesures, nous utilisons le programme « afit » de Bernard Hennion, pour calculer les paramètres de la matrice A. Ainsi nous pourrions estimer la largeur de la résolution en énergie et en  $\vec{q}$  de la résolution liée au détecteur en un point  $(\vec{Q}, \omega)$ .

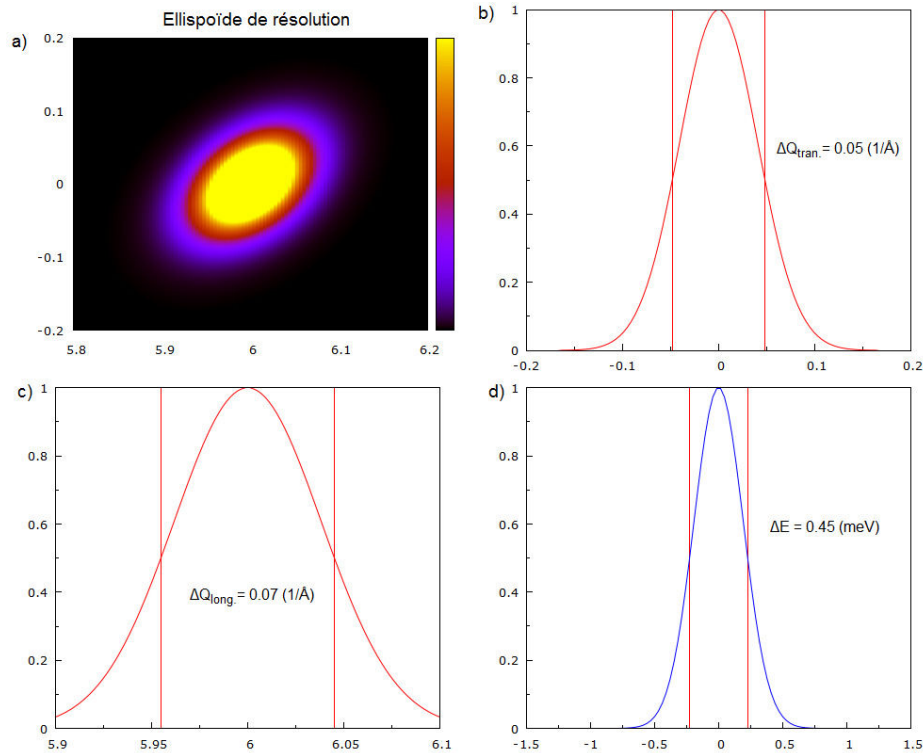


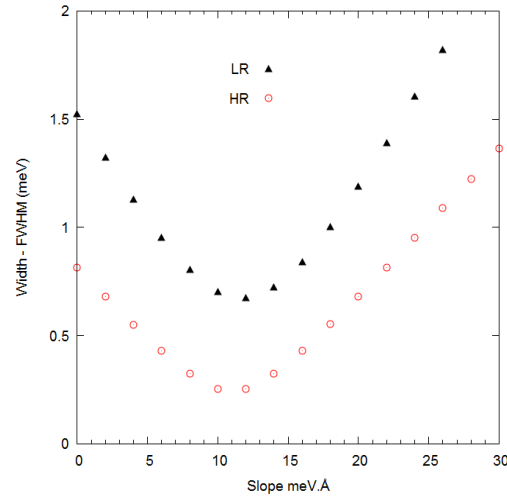
Figure 4-5 : a) Représentation de l'ellipsoïde de révolution  $R(\vec{Q}_{long}, \vec{Q}_{trans})$ . b) la projection de l'ellipsoïde suivant la direction de propagation des phonons [011]. c) Projection de l'ellipsoïde suivant la direction de polarisation des phonons [100] et d) Projection de l'ellipsoïde en énergie.

Dans les figures ci-dessus nous présentons le calcul de la résolution avec cette méthode analytique. Nous avons projeté l'ellipsoïde de résolution sur les axes  $\vec{Q}_{\text{tran.}}$  : [011],  $\vec{Q}_{\text{long.}}$  : [100], et en énergie. Il s'agit de la configuration pour les mesures sur le clathrate d'or au voisinage du Bragg (600) en résolution standard. Les résultats des projections nous indiquent des largeurs à mi-hauteur (FWHM) de  $\Delta Q_{\text{tran.}} = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\Delta Q_{\text{long.}} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  et en énergie de  $\Delta E = 0.45 \text{ meV}$ . Nous avons une très bonne résolution en  $\vec{Q}$  dans les deux axes du plan de diffusion.

### 3. Effet de la dispersion sur la résolution

Nous savons que la résolution dépend du spectromètre, mais elle va aussi dépendre du mode que l'on mesure. Dans cette section nous étudierons la dépendance de la résolution en énergie du spectromètre par rapport à la pente locale de la courbe de dispersion (Figure 4-6). Le calcul en fonction de la pente a montré que la résolution en énergie du spectromètre évoluait entre 0.6 meV : correspondant à une parfaite focalisation de l'ellipsoïde et de la dispersion à 1.5 meV pour une pente de  $0 \text{ meV/\AA}^{-1}$ .

*Figure 4-6 : Calcul de la résolution en énergie sur 2T en fonction de la pente locale de la dispersion, avec afit. Le terme "LR" signifie « Low Resolution » et "HR" « High Resolution ». La résolution est bien meilleure pour les mesures de tous les points de la dispersion avec la configuration HR.*



Par la suite nous avons amélioré la résolution en énergie du spectromètre 2T par rapport à la configuration standard (Figure 4-6). Pour cela nous avons utilisé des collimations et un analyseur plat monocristallin en graphite. Cette étude a permis de monter l'importance des facteurs comme la mosaïcité et aussi la pente de la dispersion des phonons, car cela entraîne une modification de la largeur instrumentale, très forte (de 0.2 meV à 0.65 meV avec la parfaite focalisation de l'ellipsoïde avec la dispersion).

Les calculs analytiques sont cohérents au premier ordre mais des effets du deuxième ordre peuvent avoir de l'importance. Par exemple nous supposons que les composantes de la trajectoire du neutron en dehors et dans le plan de diffusion sont découplées. Cette remarque n'est valable que si les divergences verticales ne sont pas trop grandes. Mais pour maximiser le flux de neutrons, souvent nous travaillons avec des monochromateurs et analyseurs de grandes tailles avec des courbures fortes. Dans ce cas les effets du deuxième ordre sont non négligeables. Les méthodes numériques utilisant des simulations permettent de prendre en compte ces effets d'ordre 2. Il y a également le programme "afit" de Bernard Hennion qui utilise la simulation et le calcul analytique. Nous avons beaucoup utilisé ce programme pour le traitement des données INS sur 2T. Nous avons également utilisé le programme RESTRAX développé par J. Kulda à l'ILL pour traiter nos données sur IN22

### 4. Le logiciel RESTRAX

RESTRAX (12) (13) est un outil permettant de simuler des fonctions de résolution d'un instrument 3-axes et d'ajuster des modèles théoriques décrivant l'excitation de réseau pour fitter les données expérimentales. Le programme inclut tant un algorithme de convolution (gaussien) analytique mais aussi un code pour lancer une simulation de Monte Carlo fournissant l'exacte description de l'impact des composants du spectromètre et déduire la fonction de résolution (14). Nous pouvons déduire l'expression de la fonction de résolution de l'instrument en prenant en compte les événements associés à la diffusion des neutrons sur chaque élément du spectromètre et en normalisant l'intensité mesurée sur le détecteur. Ainsi nous prenons en compte les effets d'ordre 2 sur la résolution. L'expression de la fonction de résolution correcte d'un instrument est la suivante :

$$R(\vec{Q}, E) = \frac{\hbar^2}{m} \iiint \frac{d\varphi}{d\vec{k}_i} (\vec{k}_i) k_i^{-1} P_M(\vec{r}, \vec{k}_i) P_A(\vec{r}, \vec{k}_f) d\vec{r} d\vec{k}_i d\vec{k}_f \quad (4-38)$$

Le calcul de la fonction de résolution (voir Equ. (4-38)) dans RESTRAX demande l'utilisation de deux méthodes. Il y a la méthode matricielle qui utilise l'approximation Gaussienne analytique pour déduire les termes de probabilité  $P_M$  et  $P_A$ , sur le monochromateur et l'analyseur respectivement. Ensuite la méthode de Monte-Carlo permet de simuler la trajectoire des neutrons à travers les différents éléments du spectromètre. La prise en compte d'un nombre important d'évènements ( $> 5000$ ) permet de calculer un profil de la résolution très correct dans RESTRAX. Enfin nous utilisons différents modèles (gaussien, DHO, *etc.*) pour fitter les données. Ces routines peuvent être utilisées directement ou comme points de départ pour d'autres modèles créés par les utilisateurs et par la suite appelés par RESTRAX. Dans nos travaux les routines font appel à des fonctions impliquant un DHO « *Damping Harmonic Oscillator* » pour fitter les phonons.

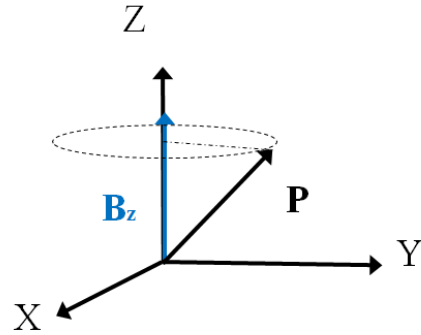
En résumé dans le traitement des données INS il sera nécessaire de "déconvoluer" la mesure avec la fonction de résolution de l'instrument pour extraire la section efficace de diffusion du phénomène physique. Ainsi la prise en compte des effets d'ordre supérieur permettra une meilleure définition de la fonction de résolution. Les analyses des données avec les programmes afit et RESTRAX ont été très importantes pour obtenir le temps de vie des phonons.

## VI. La spectroscopie spin-echo

La technique de Spectroscopie Neutronique à Echo de Spin « *Neutron Spin Echo NSE* » a été proposée dès 1972 par Ferenc Mezei. Il a imaginé mesurer la vitesse des neutrons et leur énergie via l'interaction du spin qu'ils portent avec des champs magnétiques homogènes créés de part et d'autre de l'échantillon (15). La base de la technique est la précession de Larmor. Cette approche permet de découpler la résolution en énergie et la monochromatisation du faisceau. Cette technique est généralement dédiée aux études des phénomènes relativement lents à l'échelle microscopique, avec des temps caractéristiques allant jusqu'à quelques centaines de ns. Elle est employée sur les spectromètres TAS comme IN22 (ILL), TRISP et RESEDA (FRMII) et aussi MUSES (LLB) et V2/FLEX (Helmholtz-Zentrum Berlin) et enfin Vin-ROSE (J-PARC).

### 1. La précession de Larmor

La technique Spin-Echo sur un TAS permet d'améliorer la résolution d'un spectromètre TAS standard en énergie de deux ordres de grandeur ( $\Delta E$  du meV à quelques  $\mu eV$ ). Pour cela nous utilisons la précession de Larmor *i.e.* la précession d'un moment magnétique autour de la direction d'un champ d'induction statique (Figure 4-7). Le moment magnétique en question est celui porté par le neutron et généré par le spin 1/2 qu'il porte. Pour les neutrons qui sont des fermions, il y a deux états de spin qui sont représentés linéairement par rapport aux opérateurs de spin de Pauli  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ .



**Figure 4-7 :** Illustration de la précession de Larmor. Le vecteur de Polarisation  $\vec{P}$  précesse autour d'un champ statique  $\vec{B}_0$ . La polarisation montrera des oscillations dans le temps du fait de la précession.

En utilisant la mécanique quantique nous donnons l'évolution de la polarisation soumise à un champ vertical (voir Equ. (4-39)). Elle est appelée équation de Bloch.

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\gamma_n \langle \vec{B}_z \times \vec{\sigma} \rangle = -\gamma_n \langle \vec{B}_z \times \vec{P} \rangle \quad (4-39)$$

Où  $\gamma_n = 2916 \text{ Hz.G}^{-1}$  est le facteur gyromagnétique du neutron,  $\vec{B}_z$  est le vecteur d'induction appliqué. En classique nous pouvons ainsi décrire la dynamique de l'interaction du vecteur de polarisation  $\vec{P}$  avec le champ  $\vec{B}_z$ , nous aboutissons à certaines propriétés :

- i. La composante de la polarisation verticale au champ magnétique est conservée dans le temps. Ainsi le champ magnétique permet de guider cette composante de la polarisation. Le guidage de la polarisation est représenté avec le paramètre  $\chi_E = \omega_L/\omega_B$ , lequel introduit la pulsation de Larmor  $\omega_L = |\gamma_n \times \vec{B}_z|$ , associé au champ  $\vec{B}_z$ . La pulsation  $\omega_B = v \times d\theta_B/dy$ , avec  $v$  est la vitesse du neutron dans la direction  $y$  et  $\theta_B$  est l'angle de rotation du champ.
- ii. La composante de la polarisation perpendiculaire à  $\vec{B}_z$  précesse autour du champ à une fréquence proportionnelle à  $\vec{B}_z$ .

Dans le cas où le terme  $\chi_E$  est très faible, la polarisation n'est pas en accord avec le champ d'induction, la composante de la polarisation perpendiculaire précesse et elle sera maximisée. Formellement, pour un neutron de vitesse  $v$  passant un temps  $t$  dans une région d'épaisseur  $L$  où règne un champ magnétique  $\vec{B}_z$ , nous obtenons pour l'angle de rotation noté  $\phi$ , effectué par son spin avec la relation de phase suivante :

$$\phi = \omega_L t = \omega_L L/v \quad (4-40)$$

La mesure de la phase associée à la précession du moment magnétique d'un neutron est donc une évaluation directe de sa vitesse, en supposant connus avec précision les paramètres  $\vec{B}_z$  et  $L$ . Cette phase peut être mesurée en modifiant légèrement la valeur du champ magnétique et en projetant la polarisation sur l'axe de quantification d'un analyseur. Ainsi, l'intensité obtenue sera de la forme  $I_0 \cdot (1 + P \cos(\phi))$  où  $I_0$  est l'intensité du faisceau dépolarisé. La précession de Larmor est à l'origine de nombre d'applications dont la spectroscopie neutronique à echo de spin et la diffraction de Larmor.

## 2. La spectroscopie neutronique à spin-echo

Considérons le cas d'un faisceau monochromatique de neutrons à vitesse  $v_n$ . Si les neutrons se déplacent sur une distance  $l$  où un champ  $B$  est appliqué, alors la phase accumulée sera donnée par l'expression :  $\phi_{phase} = \frac{\gamma B l m_n \lambda}{h}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée à la vitesse  $v_n$ ,  $m_n$  est la masse du neutron,  $h$  est la constante de Planck et  $\gamma_n$  est le facteur gyromagnétique du neutron. Nous voyons que pour des valeurs du produit  $B.l$  suffisamment élevées, la mesure de la phase  $\Phi_{phase}$  offre une évaluation précise de la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette propriété est à la base de la spectroscopie neutronique spin-echo. En effet, dans une expérience, il s'agit d'insérer un échantillon entre deux régions de même longueur où règne un champ magnétique identique mais dans des directions opposées. Ainsi la phase totale mesurée en sortie de ce dispositif sera proportionnelle à la variation de la longueur d'onde du neutron ou de sa vitesse (voir Equ. (4-41)).

$$\Phi_{NSE} = \gamma \left( \frac{B_i l_i}{v_i} - \frac{B_f l_f}{v_f} \right) = \omega_L \left( \frac{l_i}{v_i} - \frac{l_f}{v_f} \right) \quad (4-41)$$

Le signe "-" provient du fait que les deux champs magnétiques pointent dans des directions opposées et  $v_{i,f}$  sont les vitesses des neutrons avant et après l'échantillon. Si les neutrons n'échangent pas d'énergie avec l'échantillon, alors  $v_i = v_f$  donc  $\Phi_{NSE} = 0$ . Dans le cas contraire nous observons que la variation de la phase est proportionnelle aux vitesses des neutrons et que si les intégrales de champ avant et après diffusion *i.e.*  $B_i \times L_i = B_f \times L_f = B \times l$  ;  $\omega_L = \gamma \times B$ , alors nous avons accès avec la phase à la variation de vitesse des neutrons.

Dans le cas d'une diffusion inélastique, pour que la mesure de la phase soit une mesure du transfert d'énergie, il faut pouvoir établir la relation linéaire suivante :

$$\phi - \bar{\phi} = t(\omega - \bar{\omega}) \quad (4-42)$$

Au premier ordre nous pouvons développer les termes de vitesse tels que  $\delta v_{i,f} = v_{i,f} - \langle v_{i,f} \rangle$ , où  $\langle v_{i,f} \rangle$  sont des valeurs moyennes. Avec la définition du transfert d'énergie  $E = \hbar \omega = m_n (v_i^2 - v_f^2)/2$ , nous pouvons récrire la mesure de phase caractérisant le transfert d'énergie par la variation de vitesse du neutron (voir Equ. (4-43)).

$$\varphi - \bar{\varphi} = - \frac{\omega_i L_i \delta v_i}{\bar{v}_i^2} + \frac{\omega_f L_f \delta v_f}{\bar{v}_f^2} \quad (4-43)$$

Pour une mesure sur la variation de phase, il faut annuler la dépendance à  $\delta v_i$  et  $\delta v_f$ , ainsi nous utilisons tout le faisceau des neutrons pour décrire le transfert. Pour cela nous utilisons la condition dite de résonance qui donne l'annulation de la dérivée de la phase en  $\bar{\omega}$  à la résonance.

$$\left. \frac{d\varphi}{dv_i dv_f} \right|_{\omega=\bar{\omega}} = 0 \quad (4-44)$$

La condition sur la résonance, nous permet d'obtenir l'équation fondamentale pour la méthode d'écho de spin. Ainsi en égalant les temps de Fourier avant et après la diffusion inélastique par l'échantillon, nous pouvons en théorie utiliser tous les neutrons de façon identique et travailler à haute résolution en gardant un maximum de flux pour obtenir le temps  $t$  caractéristique de l'échange entre les neutrons et l'échantillon (voir Equ. (4-45)).

$$t = \frac{\hbar \omega_{if} L_{if}}{m_n v_{if}} = \tau_{NSE} \quad (4-45)$$

Au final nous mesurons la polarisation du faisceau dans le temps, son amplitude, pour une série de temps de Fourier. La polarisation est décrite par le produit du temps spin-echo et une fonction périodique. Dans l'espace des phases il sera question du produit de la fonction  $S(\vec{Q}, \omega)$  avec la résolution de l'instrument.

$$P_{NSE} = P_0 < \cos[(\omega - \bar{\omega})\tau_{NSE}] > = P_0 \int R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) S(\vec{Q}, \omega) \cos(\omega \cdot \tau_{NSE}) d\omega \quad (4-46)$$

Le terme  $P_0 = P(\tau_{NSE} \rightarrow 0)$  est la polarisation naturelle. Elle est fournie par le spectromètre.  $S(\vec{Q}, \omega)$  est la fonction de diffusion qui donne la probabilité pour chaque neutron d'être diffusé à un moment  $\vec{Q}$  et en transférant une énergie  $\hbar\omega$  avec l'échantillon. Avec le théorème de convolution, nous exprimons la polarisation par le produit des transformées de Fourier de la résolution et la polarisation.

$$P_{NSE} = P_0 \cdot P_R(\vec{Q}, \tau_{NSE}) \cdot R(I(\vec{Q}, \tau_{NSE})) \quad (4-47)$$

Si nous pouvons évaluer les grandeurs  $P_0$  et  $P_R$  qui sont les polarisations dite naturelle et de résolution respectivement, nous pouvons estimer  $R(I(\vec{Q}, \tau_{NSE}))$ , soit la fonction intermédiaire de diffusion comme une fonction de  $\tau_{NSE}$ . En général, dans l'approximation "single mode", nous considérons un profil de l'excitation de type DHO pour caractériser le profil de la fonction intermédiaire (voir Equ. (4-48)). À partir de l'équation (4-47), nous pouvons estimer le profil de la fonction intermédiaire avec le rapport  $P_{NSE}/P_0 \times P_R$ . Les deux termes,  $P_0$  et  $P_R$  de ce rapport doivent être calculés suivant la configuration de la mesure. En résumé le développement de ces équations et le traitement des termes  $P_0$  et de résolution sont à la base de la méthode de spectroscopie par écho de spin neutronique (4-49).

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (4-48)$$

$$R(I(\vec{Q}, \tau_{NSE})) = P_{NSE} = \exp(-\Gamma \tau_{NSE}) \quad (4-49)$$

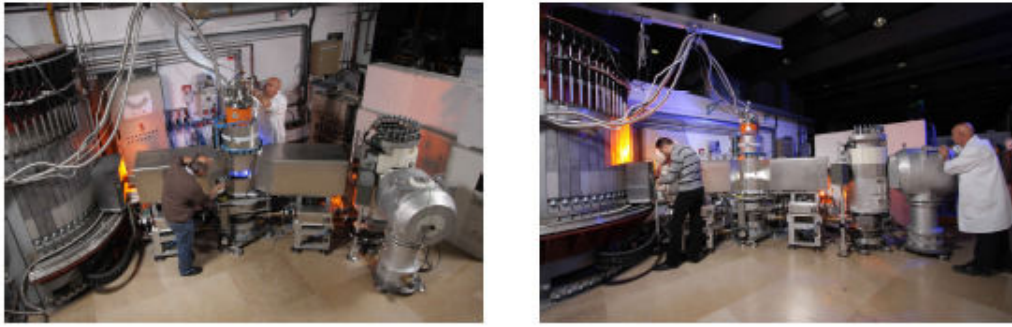
Un mode de durée de vie finie *i.e.* de largeur en énergie finie sera sensible aux corrections de résolution comme les effets de la dépolarisation du faisceau non liés à la physique. Les deux principales corrections sont d'abord la mosaïcité de l'échantillon, puis il y a les effets liés à la dispersion de la branche. Cet effet est particulièrement important si la dispersion présente une courbure. Ces effets occasionneront une dépolarisation non liée à la largeur intrinsèque du mode comme cela est aussi le cas

pour les mesures TAS standard. En approximant localement la loi de dispersion par une parabole, il est possible de calculer les termes correctifs de la courbure par l'équation (4-50).

$$\widehat{H}_{ij} = \left. \frac{d^2 \omega(q)}{dq_i dq_j} \right|_{\vec{q}=\vec{q}_0} \quad (4-50)$$

Où  $\vec{q}_0$  correspond au centre de l'ellipsoïde de résolution. Cette courbure modifie essentiellement la relation de proportionnalité impliquant la phase des spins neutroniques au transfert d'énergie.

En conclusion la désorientation de la phase et du transfert d'énergie entraîne un élargissement de la loi de dispersion de l'excitation étudiée sans rapport avec la largeur intrinsèque du phonon que nous souhaitons mesurer. Cet effet sera d'autant plus important que la pente de la dispersion locale est forte. Après correction nous observons que  $P_{NSE}$  diminuera de façon exponentielle avec le temps de Fourier choisi et le seul paramètre ajustable sera le terme d'amortissement  $\Gamma$ . Sachant l'ordre de grandeur typique atteignable pour  $\tau_{NSE}$ , il devient possible de résoudre la largeur intrinsèque des pics d'excitations avec une précision proche du  $\mu\text{eV}$ .



*Figure 4-8 : Prise de vue de l'aire expérimentale du spectromètre IN22 avec l'option ZETA, pour des expériences de spin-echo neutronique (16). Nous voyons bien les composants présentés sur le chemin des neutrons avec le monochromateur, la bobine 1, l'échantillon dans le cryostat, la bobine 2, puis l'analyseur et enfin le détecteur.*

Dans ma thèse, nous avons utilisé la méthode spin-echo pour estimer le temps de vie des phonons acoustiques dans un échantillon. Pour nos mesures nous avons utilisé le spectromètre IN22 avec l'option ZETA installé sur le guide H25 à l'ILL dont le montage est présenté dans la figure (4-8).

## **VII. La mesure en spin-echo des excitations dispersives**

Dans la section précédente, nous avons défini la théorie sur la spectroscopie à écho de spin en diffusion inélastique. Nous avons aussi introduit le fait qu'il est nécessaire de faire des corrections sur les données lorsque nous mesurons un mode dispersif. C'est le cas pour les branches acoustiques, qui ont une dispersion non nulle. Comme pour un spectromètre TAS standard, il y a un ellipsoïde de résolution qui va croiser la dispersion du mode, or il est sûr que les neutrons mesurés dans le volume de l'ellipsoïde du spectromètre ne vont pas tous échanger la même quantité d'énergie (Figure 4-9-a), et ainsi il y a une dégradation de la polarisation des neutrons qui masque l'effet de la durée de vie finie des phonons. Cet effet de la dispersion d'un mode est aussi observé sur les mesures avec un spectromètre TAS standard. Pour prendre en compte cet effet, il faut égaliser les temps de parcours des neutrons dans les zones de précession.

La solution est d'incliner les faces des zones de précession par rapport à l'axe du faisceau. Ainsi nous pouvons éliminer, au premier ordre, les effets dû à une dispersion finie du mode étudié en égalisant les temps de parcours de chaque neutron, quelle que soit leur énergie d'échange avec l'échantillon.

Nous faisons une rotation des faces des zones de précession par rapport à l'axe du faisceau pour modifier le volume des zones de précession (Figure 4-9-b). Dans cette démarche nous introduisons une condition d'écho de spin pour les excitations dispersives. Elle est définie par cette formule :  $\vec{n}_{i,f} \parallel \vec{v}_{i,f} -$

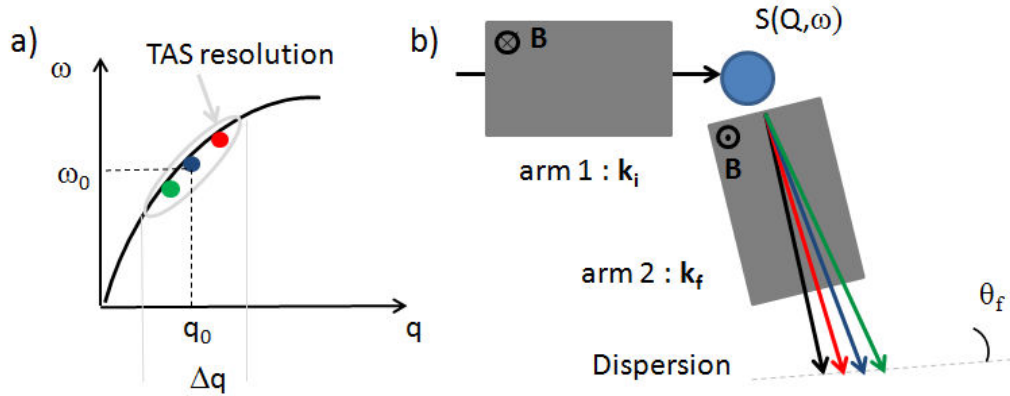


$\nabla_{\vec{q}}\omega_0$ . Elle tient compte du fait que nous devons placer les surfaces de précession perpendiculaire aux trajectoires des neutrons. Pour satisfaire la condition précédente nous définissons un angle des faces de précession sur le faisceau incident dans les deux bras qui est donnée par l'équation suivante :

$$\cos(\theta_{i,f}) = \frac{\vec{k}_{i,f} \cdot (\vec{k}_{i,f} - \frac{m}{\hbar} \nabla_{\vec{q}} \omega_0)}{|\vec{k}_{i,f}| \left| (\vec{k}_{i,f} - \frac{m}{\hbar} \nabla_{\vec{q}} \omega_0) \right|} \quad (4-51)$$

Dans la figure (4-9-b), nous avons montré, seulement pour le bras 2, qu'un angle  $\theta_f$  de la surface de précession entraîne un changement de trajectoire donc du temps de parcours des neutrons en fonction de leur énergie. Un raisonnement analogue est fait pour le bras 1 sur  $\vec{k}_1$ . Enfin nous donnons la condition sur le temps spin-echo (voir Equ. (4-52)) pour mesurer des excitations dispersives, qui remplacera l'équation (4-45).

$$\tau_{\text{NSE}} = \frac{\hbar \omega_{L,i,f} L_{i,f}}{m_n v_{i,f}^2 \cos(\theta_{i,f}) \left| (\vec{v}_{i,f} - \nabla_{\vec{q}} \omega_0) \right|} \quad (4-52)$$



*Figure 4-9 : L'ellipsoïde de résolution sur le spectromètre qui croise une dispersion dont la pente est non nulle. Il implique une dispersion des trajectoires des neutrons dans la zone de précession du bras 2. La solution impose une rotation d'un angle  $\theta_f$  des faces de la zone de précession pour égaliser les parcours des neutrons dans cette zone.*

En conclusion, si nous changeons les angles  $\theta_{i,f}$  des surfaces des zones de précessions par rapport à la pente locale de la dispersion et aussi en respectant la condition sur le rapport des phases dans les deux bras qui doit être constant, alors nous pouvons avoir une indépendance de notre mesure à la dispersion de l'excitation et à la résolution du spectromètre TAS. De ce fait la dépolarisation de notre mesure sera liée seulement à la physique de l'excitation. D'un point de vue pratique, la modification de la forme des zones de précession est difficile si nous utilisons de longs solénoïdes. La solution est de remplacer les solénoïdes par des paires de "π-flippers radiofréquence".

### 1. La méthode résonnante

Une solution proposée par R. Golub et R. Gähler, implique la méthode des champs séparés. Ces derniers ont montré qu'il était possible d'utiliser des paires de π-flippers radiofréquence, séparés par les zones de champ nul, pour simuler les zones de précession. L'option ZETA sur le spectromètre IN22 est basée sur cette idée. Cette approche permet notamment des changements significatifs des angles des flippers et cela pour étudier des excitations acoustiques dont la pente locale assez forte implique un angle des surfaces de précession entre 5 et 70°.

Un "π-flippers radiofréquence" est un système permettant la superposition d'un champ statique verticale  $\vec{B}_z$  et un champ oscillant  $\vec{B}_{xy}$  dans le plan horizontal avec une fréquence d'oscillation de  $\omega_{rf}$ .



Nous savons que la polarisation soumise à un champ est décrite par l'équation de Bloch. Puis en travaillant dans le référentiel lié au champ de radiofréquence tournant avec une pulsation  $\omega_{rf}$  autour de l'axe  $\vec{u}_z$ , nous avons l'équation suivante :

$$\left[ \frac{d}{dt} \vec{P}(t) \right]_{rt} = \vec{P}(t) * ((\omega_z - \omega_{rf}) \cdot \vec{u}_z + \vec{B}_{xy}) \quad (4-53)$$

Dans les mesures d'écho de spin nous devons satisfaire la condition  $\omega_{rf} = \omega_z$  pour annuler l'effet de la composante du champ verticale. Ainsi le neutron ne voit que la composante du champ oscillant  $\vec{B}_{xy}$ . La polarisation du neutron précesse à la pulsation  $\omega_{xy} = \gamma_n \times |\vec{B}_{xy}|$ . À terme nous pouvons voir que le spin du neutron de vitesse  $v$  qui traverse le flipper d'épaisseur « e » va accumuler une phase de  $\Phi = 2 \times \omega_{xy} \times e / v$ . Notre flipper reporte un angle  $\pi$ , dans le référentiel tournant tel que la précession se fera comme:  $\omega_{xy} = \gamma_n \times \pi \times v / \gamma_n \times e$ .

## 2. L'option ZETA sur IN22

Il existe peu de spectromètres pour utiliser la technique spin-echo. Nous introduirons seulement l'option ZETA laquelle est disponible sur le spectromètre IN22. L'option, ZETA a été conçue pour l'étude des excitations structurales ou magnétiques à des énergies allant jusqu'à plusieurs dizaines de meV avec des neutrons thermiques. L'option ZETA a été construite par S. Klimko lors de sa thèse et testée sur le spectromètre TAS IN3 à l'ILL (17) (18).

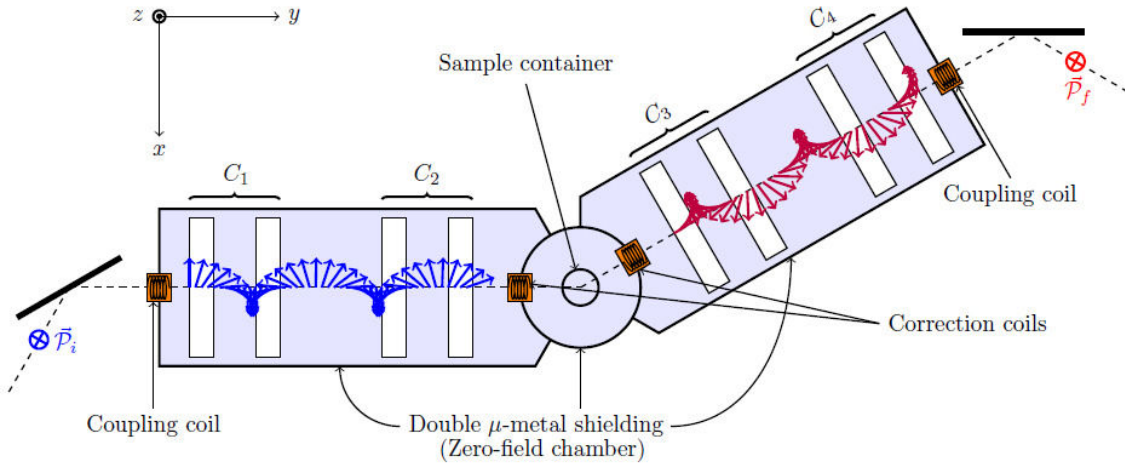


Figure 4-10 : Schéma de l'option ZETA (16) avec les deux zones de précession, en référence à l'option sur le spectromètre IN22. Nous présentons les bobines statiques (C1, C2, C3 et C4), et les flippers dynamiques « coils ».

La version que nous avons utilisée se trouve dorénavant dotée,  $\pi$ -flippers de radiofréquence notés C1, C2, C3 et C4 pouvant travailler à des fréquences plus élevées (700 kHz) et pouvant être tournées avec des angles plus importants ( $5^\circ$  et  $70^\circ$ ) par rapport à l'axe du faisceau, ce qui rend cette option extrêmement flexible pour étudier des modes avec des dispersions non nulles. L'option ZETA présente certaines caractéristiques que nous présentons ci-dessous :

- i. Il y a tout d'abord un blindage magnétique. Pour fonctionner, la technique nécessite en effet que les neutrons, hors des zones de précession entre les bobines, évoluent dans des régions où le champ est le plus faible possible et idéalement nul afin d'éviter une perte de cohérence de la polarisation du faisceau. Pour cela, l'option est constituée d'une double enveloppe en  $\mu$ -métal. Un matériau à très haute perméabilité magnétique. Cette protection permet d'écranter la quasi-totalité des champs parasites présents autour de l'aire expérimentale comme le champ magnétique terrestre, champs produits par des aimants supraconducteurs sur les spectromètres environnants, etc.) et près des zones de précession et de l'échantillon (Figure 4-10).

- ii. Sur ZETA, il y a un champ résiduel de l'ordre de quelque miliG dans les zones de précession ce qui est peu gênant pour nos mesures. Mais il y a un champ important aux niveaux des extrémités des bras des zones de bobinages. Donc il a été placé aux niveaux de l'échantillon et des bras, des bobinages correctifs « *corrections coils* » voir la figure (4-10), pour compenser les champs de fuites. À chaque variation d'angle du spectromètre nous modifions les courants des bobinages correctifs.
- iii. Il est nécessaire de pouvoir guider la polarisation de l'extérieur vers l'intérieur de l'enceinte en  $\mu$ -métal, et vice versa. Cette opération est réalisée par deux bobines de couplage « *coupling coil* », positionnées à l'entrée et à la sortie du dispositif (Figure 4-10). La polarisation est tournée par une rotation spatiale lente suivant l'orientation du champ de guidage. Expérimentalement, le guidage optimal est trouvé en scannant le courant injecté dans les bobines. Afin d'éviter des fuites à l'intérieur des zones où nous souhaitons ne pas avoir de champ magnétique, les bobines sont enveloppées dans du  $\mu$ -métal.

Plus de détails sur la spectroscopie spin-echo et l'option ZETA sur IN22 sont données dans les thèses de N. Martin (16) et de S. Klimko (17).

### VIII. Mesure en spin-echo

Pour effectuer une mesure d'écho de spin, il faut tout d'abord ajuster le spectromètre pour se placer dans l'espace  $(\vec{Q}, \omega)$  de l'excitation. Dans un second temps, si nous voulons travailler avec la méthode résonante, il est nécessaire d'ajuster les  $\pi$ -flippers pour satisfaire l'égalisation des temps de Fourier dans chaque bras du spectromètre.

Pour extraire la polarisation finale du faisceau, il faut faire osciller le signal sur au moins une période en faisant varier un paramètre externe  $x$ . Cette dernière quantité peut être le champ statique crée par l'une des bobines via l'intensité délivrée par les alimentations ou la distance  $L_f$  séparant les flippers dans le second bras du spectromètre. Dans nos mesures, nous ferons varier la distance  $L_f$ . L'intensité est donnée par le nombre de neutrons détectés pendant une période donnée. De façon très générale, la figure d'interférence obtenue oscille sinusoidalement en fonction de la grandeur  $L_f$  et nous pouvons l'ajuster par une fonction du type :

$$I(x) = I_{bg} + I_0 (1 + P_f \cos(2\pi \frac{L_f - L_{f,0}}{\omega})) \quad (4-54)$$

Où  $I_0$  est l'intensité du faisceau "blanc",  $I_{bg}$  est le niveau de bruit de fond,  $P_f$  est sa polarisation mesurée après diffusion et  $\Delta L_f = L_f - L_{f,0}$  est la période du signal en unité de  $L_f$  (mm). Un exemple typique de mesure est donné dans nos résultats du chapitre (10).

Ce type de mesure sera reproduit pour chaque temps de Fourier  $\tau$ . Ainsi nous pouvons reconstruire le profil de la polarisation du signal en fonction de  $\tau$ . La fonction  $Pol(\tau)$  sera corrigée par division de la polarisation liée à l'instrument, la mosaïcité de l'échantillon et de la courbure de la dispersion. Ces trois entités sont sommées pour définir la contribution globale que nous définirons comme la résolution de l'instrument. Toutes ces fonctions de correction sont calculées par un programme Matlab (SErescal) écrit par K. Habicht. À la fin nous pouvons définir le profil de la mesure physique de notre mode de phonon, que nous traiterons en utilisant l'équation (4-49).

### IX. Spectromètre en temps de vol

Les spectromètres trois-axes sont en concurrence avec les spectromètres de temps de vol « *Time-Of-Flight - TOF* ». Ces derniers sont utilisés pour des expériences avec des poudres ou des monocristaux, par exemple MAPS (ISIS) où IN4, IN5 et IN6 (ILL) où DNA (J-PARC). La spectrométrie en temps de vol est la méthode de choix pour la mesure des densités des états de vibrations car elle fournit simultanément des informations dans un large domaine de l'espace  $(\vec{Q}, \omega)$ . Cette large bande d'information est essentielle pour étudier divers procédés. La perte d'intensité due à la nécessité de pulser un faisceau continu de neutrons dans le cas des instruments à temps de vol est souvent compensé par la plus grande flexibilité en termes de résolution et de répétition des mesures.

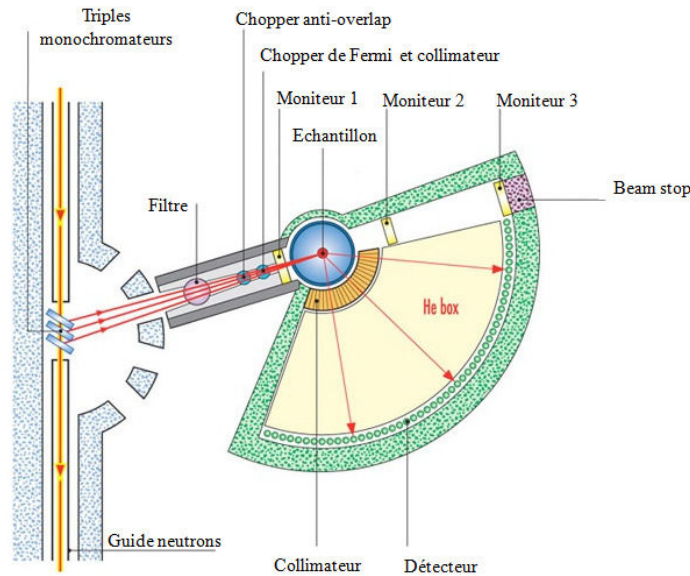
Les expériences sur les spectromètres de temps de vol reposent sur une méthode utilisant un faisceau incident polychromatique. Il est possible d'utiliser des échantillons sous forme de poudre ou des monocristaux. Nous faisons une sélection d'une seule longueur d'onde. Ceci peut conduire en effet à une perte en intensité du faisceau primaire, donc à augmenter la durée des expériences, comme c'est le cas aussi pour la spectroscopie 3 axes.

L'utilisation de ce type d'instrument repose sur la nature même des neutrons. Les neutrons possédant une masse  $m$ , leur longueur d'onde  $\lambda$  est directement reliée à leur vitesse par la relation  $\lambda = \frac{h}{mv}$ , où  $h$  est la constante de Planck. Et  $v$  est la vitesse des neutrons. Avec cette formule nous déterminons la longueur d'onde correspondant à l'intensité diffusée en mesurant le temps, noté  $t$ , mis par les neutrons pour parcourir la distance notée  $L$  entre la source et le détecteur bidimensionnel. Cette grandeur temporelle correspondant au temps de vol des neutrons. Elle est calculée simplement par une équation de mécanique classique (voir Equ. (4-55)). Le paramètre important dans cette expression est l'angle de diffusion  $\theta$ .

$$t = \frac{L m 2 d \sin \theta}{h n} \quad (4-55)$$

Nous utilisons un faisceau incident avec une certaine longueur d'onde, laquelle est corrélée avec la vitesse des neutrons, cette action est faite par les trois monochromateurs placés en sortie du guide de neutrons. Ensuite nous avons un chopper de Fermi qui est utilisé pour créer des paquets de neutrons à un instant  $t$ . En mesurant le temps de vol nécessaire pour chaque paquet de neutrons pour atteindre le détecteur, il est possible de calculer l'énergie échangée entre les neutrons et l'échantillon en prenant simplement la géométrie du spectromètre en compte *i.e.* la distance au détecteur. Par la suite l'énergie de transfert peut être déterminée en fonction de l'angle noté  $\theta$ , sous lequel le neutron diffusé touche le détecteur (Figure 4-11). L'utilisation d'un multi-détecteur permet de collecter plus rapidement les données sur toute une gamme angulaire et donc en  $\vec{Q}$  et  $E$ .

Le spectre en temps de vol est une mesure, par unité d'angle solide de la fonction de distribution du temps d'arrivée des neutrons sur les détecteurs, notée  $I(\theta, t)$ . Nous recherchons à obtenir la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Elle est directement liée à la section efficace par l'énergie et l'angle solide. Donc en considérant la relation entre l'énergie du neutron et sa vitesse (temps de vol), nous obtenons une expression reliant la grandeur  $S(\vec{Q}, \omega)$  et le spectre de temps de vol,  $I(\theta, t)$ .



**Figure 4-11 :** Représentation d'un diffractomètre en temps de vol (IN6, instrument à l'ILL). Nous observons le parcours des neutrons avec les trois monochromateurs, les choppers, l'échantillon et enfin le détecteur. Nous trouvons plus d'information sur le site de l'ILL (19).

La résolution en énergie d'un spectromètre TOF dépend essentiellement de la vitesse du chopper de Fermi donc de la longueur d'onde des neutrons incident. Pour les instruments comme IN6 et IN4 la résolution instrumentale obtenue est dans la gamme de 80  $\mu\text{eV}$  à 400  $\mu\text{eV}$ . Sur le spectromètre IN6 la gamme pour les longueurs d'onde incidente est entre 4 Å et 6 Å, alors que sur IN4 la longueur d'onde au monochromateur comme PG002 est de 2.20 Å à 3.60 Å.

Enfin, les mesures sur les instruments en temps de vol sont intéressantes pour déterminer la densité des états vibrationnels en fonction de l'énergie des vibrations et de la température. D'autre part il est intéressant d'utiliser ce type de spectromètre pour mesurer des effets à très faible énergie, comme du signal quasi-élastique tel que défini par la condition soit :  $k_i \approx k_f$ . Les spécificités sur la technique TOF sont reportées dans le chapitre sur la diffusion inélastique des neutrons par temps de vol, page 379 (7).

## X. La théorie de la diffusion des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre  $10^{16}$  Hz et  $10^{20}$  Hz et des longueurs d'ondes de l'ordre de  $10^{-8}$  m à  $10^{-12}$  m. Les énergies des photons X sont comprises entre 40 et  $4 \times 10^5$  eV (1 eV correspond à  $1,6 \times 10^{-19}$  J, c'est l'énergie d'un photon dans l'infrarouge). Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du keV).

Le Synchrotron est une source de rayonnement X, comme l'ESRF à Grenoble et SPRING 8 au Japon. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron). Ce rayonnement couvre une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles, de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ .

Lors de la propagation à travers un milieu matériel, les rayons X peuvent être déviés par les atomes de l'échantillon ou bien absorbés. Dans la représentation corpusculaire, un photon entre en collision avec les électrons des couches liés aux atomes. Si l'énergie E du photon incident est suffisante *i.e.* supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, il peut arracher un électron du cortège atomique.

Nous caractérisons un rayonnement incident arrivant sur un atome par son vecteur d'onde  $\vec{k}$  (de norme  $2\pi/\lambda$ ). Le rayon diffusé par cet atome dans la direction d'observation (vecteur unitaire  $\vec{u}$ ) a un vecteur d'onde  $\vec{k}' = |\vec{k}| \vec{u}$ . Comme l'interaction entre un photon X et la particule est élastique, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde  $\vec{k}'$  et  $\vec{k}$  ont la même norme mais pas la même direction. Le vecteur de diffusion est défini par  $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Par la suite nous pouvons introduire la condition d'interférence constructive entre chaque particule avec la condition de Laue telle que  $\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ . Cette condition de diffraction de Laue permet de déduire les indices respectant la règle de diffraction sur les plans atomiques. Expérimentalement nous définissons la position des pics de diffraction observée dans l'espace réciproque avec cette condition de Laue. Ainsi nous pouvons déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc décrire la maille cristalline. Par la suite nous analyserons l'intensité des taches de diffraction. Elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure (voir Equ. (4-56)).

$$F = \sum_{\text{atomes } j} f_j \left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) \exp^{-B_j \left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2} \exp^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4-56)$$

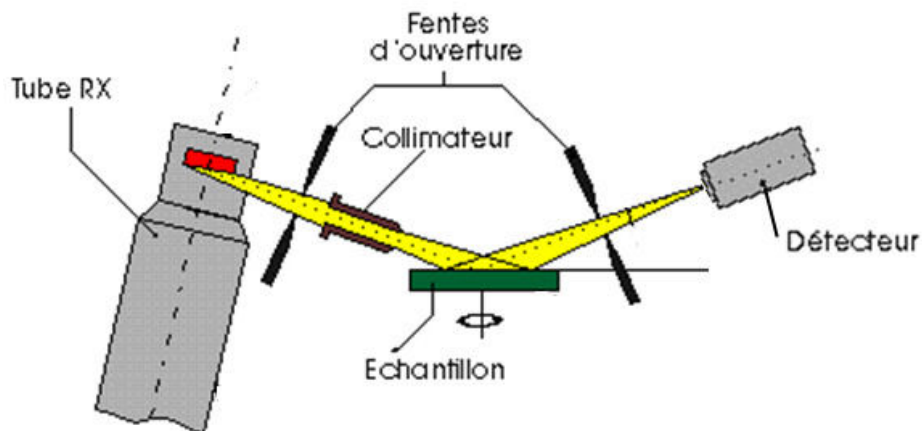
Dans cette équation nous avons  $x_j, y_j, z_j$  les coordonnées de l'atome j dans la maille et  $f_j(\sin\theta/\lambda)$  est le facteur de forme de l'atome j et  $B_j$  est le facteur d'agitation thermique. Cette dernière réduit la cohérence de diffraction entre les atomes équivalents dans des mailles différentes. Le facteur  $f_j(\sin\theta/\lambda)$  varie en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$ . Il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ( $\theta = 0$ ), car l'ensemble du cortège électronique de l'atome participe à la diffraction. Quand  $\theta$  augmente, il diminue, du fait de la perte de cohérence entre les ondes diffusées. Les mesures aux rayons X sont adaptées sur les éléments lourds du tableau périodique. L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Ainsi nous pouvons déterminer la nature

atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille. Il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin. Des informations complémentaires sont disponibles dans l'ouvrage de F. Hippert (20). Dans la suite nous présenterons les deux techniques sur les rayons X que nous avons utilisés dans ma thèse.

## XI. Diffraction des rayons X-durs

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X-durs pour caractériser et étudier nos échantillons. Les énergies des rayons X durs sont entre 60 keV et 400 keV, *i.e.* des longueurs d'onde comprises entre 0,2 Å et 0,03 Å, soit de 5 à 50 fois plus courtes que celles des rayons X classiques (21). L'avantage d'employer des énergies aussi élevées réside dans le fait que l'absorption est très réduite. Ainsi nous pouvons analyser en transmission des échantillons de plusieurs centimètres d'épaisseur et la contribution de la surface est faible. Donc les effets d'oxydation ou la présence de revêtement ne perturbent pas les mesures. D'ailleurs à ces énergies, la longueur de pénétration des rayons X est comparable à celle des neutrons. Actuellement la diffraction des rayons X-durs peut être faite soit en employant des sources de rayonnement synchrotron, où des lignes de lumières sont dédiées à cette technique par exemple ID15 (ESRF), soit en employant des sources de laboratoire avec des générateurs à haute tension (typiquement 420 kV).

Cette deuxième méthode a été beaucoup utilisée dans ma thèse pour la caractérisation des échantillons. La diffraction des rayons X-durs a conduit au développement de la méthode de Laue refocalisée à haute énergie. Cette méthode présente une grande sensibilité aux mesures de désorientation des plans atomiques et cela sur des échantillons de l'ordre du cm<sup>3</sup>. Il y a une installation pour la diffraction des X-durs à l'ILL. Nous avons fait nos mesures avec ce dispositif (Figure 4-12).



*Figure 4-12 : Dispositif de diffraction avec une source de rayons X-durs de type générateur haute tension. Il s'agit du dispositif à l'ILL que nous avons utilisé dans nos mesures de mosaïcité des échantillons.*

Cette installation comporte un tube à rayons X, des collimations pour focaliser le faisceau sur l'échantillon et un détecteur. Nous avons utilisé comme détecteur une caméra CCD « *Charge-Coupled Device* ». Cette caméra est recouverte d'un écran phosphorescent convertissant les photons X en lumière, qui sont ensuite acheminés sur la CCD par une fibre optique démagnétisante. Dans cette installation, les temps d'acquisition des mesures sur le détecteur sont en général de l'ordre de quelques secondes. Une résolution en mosaïcité meilleure que 10 secondes d'arc peut être obtenue, soit environ 0.01°. La forme des pics de diffraction nous permet d'obtenir des informations sur les distorsions du réseau cristallin. En résumé, il est possible de définir la qualité structurale des échantillons très rapidement et avec une précision très intéressante.

## XII. Diffusion inélastique des rayons X

La diffusion inélastique des rayons X ne peut être faite que dans les Synchrotrons comme sur la ligne ID28 (ESRF) et BL35XU (SPRING 8). La diffusion inélastique des rayons X ou « *Inelastic X-rays Scattering - IXS* » présentée dans les publications de E. Burkel (22) et de M. Krisch (23) est similaire à la technique des neutrons. Des rayons X monochromatiques sont diffusés par l'échantillon dans une géométrie de transmission, après avoir échangé avec lui de l'énergie, en excitant des phonons.

Le spectre des mesures IXS fournit une détermination directe du facteur dynamique cohérent de structure  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Pour cela il faut que certaines conditions soient respectées :

- i. Le terme de Thomson domine les processus de dispersion. Et les contributions résonantes et du spin de l'interaction entre le photon et l'électron peut être négligée.
- ii. Le centre de masse du nuage électronique suit le mouvement nucléaire, *i.e.* que l'approximation adiabatique est valable.
- iii. Il n'y a aucune excitation électronique dans la gamme de transfert d'énergie considérée.

Le photon incident est caractérisé par une énergie  $\hbar\omega_i$ , un vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et une polarisation  $\hat{e}_i$ . Ce photon est diffusé par l'échantillon à un angle  $2\theta$  dans un angle solide  $d\Omega$ . L'énergie, le vecteur d'onde et la polarisation du photon diffusé sont dénotés par :  $\hbar\omega_f$ ,  $\vec{k}_f$  et  $\hat{e}_f$ , respectivement. Selon les lois de conservation de l'énergie et de moment. Le transfert d'énergie avec l'échantillon est décrit par :

$$\hbar\omega = \hbar(\omega - \omega) \quad \text{et} \quad \hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \quad (4-57)$$

Dans la limite de  $\omega \ll \omega_i$ , pour les mesures IXS, le module de  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  suit le module du moment échangé et par conséquent il est totalement déterminé par l'angle de diffusion  $2\theta$  (voir Equ. (4-58)). Donc pour les mesures IXS il n'y a pas de limite dans l'énergie de transfert à un moment  $\vec{Q}$  pour les phonons. Ceci est une différence importante avec la technique INS.

$$|\vec{Q}| = 2 |\vec{k}_i| \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (4-58)$$

Pour développer la théorie de la diffusion inélastique des rayons X, nous partons de l'Hamiltonien pour définir l'interaction entre électron-photon dans un processus de diffusion (voir Equ. (4-59)). Nous négligeons les processus de résonances liés à l'absorption et les couplages magnétiques qui se trouvent être plutôt faibles. Ainsi l'Hamiltonien rend compte du terme de Thomson telle que :

$$H_{X-th} = \frac{1}{2} r_0 \sum_j A^2(r_j, t) \quad (4-59)$$

Où  $r_0 = e^2/m_e c^2$  est le rayon classique de l'électron. Le potentiel de champ électromagnétique noté  $A$  à la coordonnée  $r_j$  du  $j^{\text{ème}}$  atome. La somme est faite sur tous les électrons du système.

La double différentielle de la cross section est proportionnelle au nombre incident de particules qui seront diffusés dans l'unité d'énergie  $\Delta E$  et dans la variation d'angle solide  $d\Omega$ . Dans un processus de diffusion, les photons incidents sont définis par  $E_i$ ,  $\vec{k}_i$  et  $\hat{e}_i$  puis ils sont diffusés et ils sont au final dans un état caractérisé par  $E_f$ ,  $\vec{k}_f$  et  $\hat{e}_f$ . Ainsi nous obtenons l'expression de la double différentielle de la cross section tel que :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = r_0^2 (\hat{e}_i \cdot \hat{e}_f) \frac{k_i}{k_f} \sum_{I,F} P_I | \langle F | \sum_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) | I \rangle |^2 \delta(E - E_F - E_I) \quad (4-60)$$

Les sommes sur  $I$  et  $F$  sont sur les états avant et après la diffusion pour donner la moyenne thermodynamique. Le facteur  $P_I$  est la population de photons à l'état initial. De cette expression, nous observons une fonction de corrélation sur la densité électronique que nous pouvons transformer par la fonction de corrélation sur la densité atomique qui est basée sur les considérations suivantes :

- i. Nous sommes dans l'approximation adiabatique qui est valide. Nous pouvons séparer la partie nucléaire et électronique des états quantiques. Cette approximation est bonne pour des énergies d'échanges faibles. Donc nous négligeons la portion de la densité électronique des états électroniques de valence.
- ii. Nous ne prenons en considération que la partie électronique de la fonction d'onde totale qui ne change pas avec le processus de diffusion. Dans ce cas nous pouvons estimer que le changement d'état du système peut être décrit par :  $|I\rangle = |I_e\rangle \cdot |I_n\rangle \Rightarrow |F\rangle = |I_e\rangle \cdot |F_n\rangle$ . Donc le changement est seulement dû aux fluctuations de la densité électronique.

En utilisant ces deux hypothèses, nous pouvons réécrire l'expression de la double différentielle de la cross-section :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = r_0^2 (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_f) \frac{k_i}{k_f} \left\{ \sum_{I_n, F_n} P_{I_n} \left| \langle F_n | \sum_k f_k(\vec{Q}) \cdot \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_k) | I_n \rangle \right|^2 \delta(E - E_F - E_I) \right\} \quad (4-61)$$

Dans cette nouvelle expression, nous avons introduit le facteur atomique de forme de l'atome  $f_k(\vec{Q})$  et la position de cet atome  $\vec{R}_k$ . Le terme de l'expression (4-61) en  $\{ \}$  contient la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, E)$ . En supposant que le système est un diffuseur cohérent, nous pouvons simplifier l'expression par :

$$S(\vec{Q}, E) = |f(\vec{Q})|^2 \frac{1}{2\pi N_{atomes}} \int dt \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) \sum_{j,l} \langle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)) \cdot \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(0)) \rangle \quad (4-62)$$

Le nombre d'atome dans le système est défini par  $N_{atomes}$ . La notation  $\langle \rangle$  indique la moyenne thermique. Ici aussi la fonction  $S(\vec{Q}, E)$  est la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de corrélation de paires  $G_p(\vec{R}, t)$ . Cette dernière fonction est définie comme la probabilité de trouver deux particules différentes aux positions  $\vec{R}_k(0)$  et  $\vec{R}_j(t)$ , séparés par une distance  $\vec{R}$  et un intervalle de temps  $t$ .

Pour conclure la double différentielle de la cross-section peut être simplifier telle que :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = r_0^2 (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_f) \frac{k_i}{k_f} |f(\vec{Q})|^2 S(\vec{Q}, E) = \frac{d\sigma}{d\Omega} |f(\vec{Q})|^2 S(\vec{Q}, E) \quad (4-63)$$

Pour comparer avec la théorie de la diffusion des neutrons, le terme de diffusion de Thomson et le facteur atomique de forme sont remplacés par la longueur de diffusion cohérente des neutrons avec l'élément chimique du système. L'expression (4-63) n'est valide que pour une unique espèce atomique dans le système. Pour avoir la forme d'un système complet nous devons simplement réécrire le facteur atomique de forme.

Pour résumer cette section, nous reportons les différences entre les neutrons et les rayons X :

- i. Les rayons X interagissent avec les électrons, avec une cross-section proportionnelle au carré du nombre d'électron. La section efficace des IXS est proportionnelle à  $|f(\vec{Q})|^2$ . Dans la limite  $\vec{Q} \rightarrow \vec{0}$  ce facteur de forme est égale au nombre d'électrons, noté  $Z$ , de l'atome. Lorsque  $\vec{Q}$  augmente, ce facteur de forme atomique diminue.
- ii. Pour les neutrons, le facteur de proportionnalité est le facteur de diffusion  $b$  décrivant l'interaction entre les neutrons et les noyaux.
- iii. La cross-section d'absorption totale des rayons X au-dessus de 10 keV est limitée au processus photoélectrique d'absorption qui n'est pas comme le processus de diffusion de Thomson. Ce processus photoélectrique indique que la cross-section est proportionnelle à  $Z^4$ . Alors que pour le processus de Thomson elle est en  $Z^2$ .

Pour les mesures IXS il est intéressant de calculer l'expression du flux,  $\Phi_{diffusé}$ , de rayon X diffusé, sur un intervalle  $\Delta E$  et d'angle solide  $\Delta\Omega$ .

$$\Phi_{\text{diffusé}} = \Phi_{\text{incident}} \frac{d\sigma}{d\Omega dE} \Delta\Omega \Delta E \rho L \exp(-\mu L) \quad (4-64)$$

Cette expression est dépendante du flux de rayon X incident  $\Phi_{\text{incident}}$ . Il y a aussi le nombre de diffuseur par unité de volume  $\rho$ ,  $\mu$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon et  $L$  est sa taille. Ainsi le set-up optimal pour un système monoatomique implique que la longueur de l'échantillon soit égale à  $1/\mu$ . Par déduction il faut travailler avec des petits échantillons. Pour nos mesures nous avons travaillé avec des échantillons dont la taille est de 300  $\mu\text{m}$  pour maximiser ce flux diffusé.

### 1. La ligne de lumière ID28

Pour les expériences de diffusion inélastiques des rayons X, la ligne de lumière ID28 à l'ESRF est bien appropriée, dont le schéma est présenté ci-dessous :

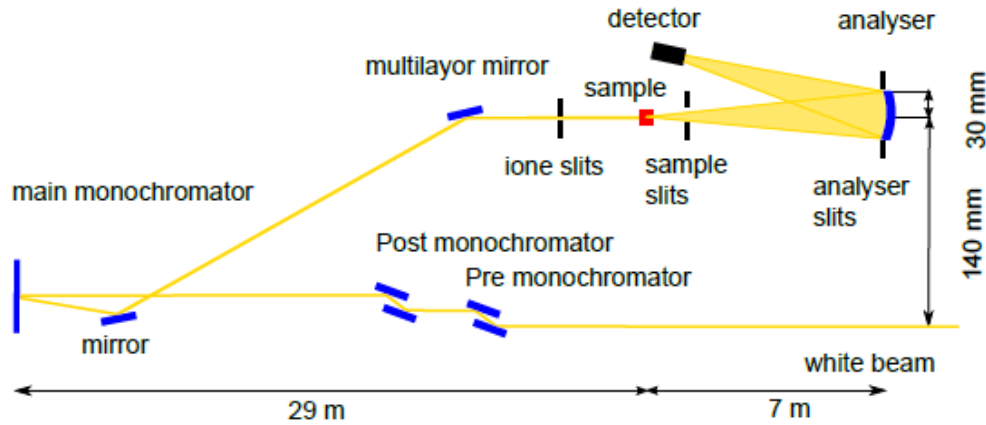


Figure 4-13 : Schéma de la ligne de lumière ID28 à l'ESRF, avec le faisceau des rayons X en jaune. Les photons traversent les Post et Pre-monochromateur, puis le monochromateur principal placé en backscattering, les miroirs, l'échantillon, puis les analyseurs et enfin le détecteur (24).

La ligne de lumière ID28 est une ligne dite à « Insertion Device - dispositif d'insertion ». Le faisceau blanc généré par le rayonnement de synchrotron passe à travers des lentilles de collimation en Be qui colliment le faisceau. Puis le faisceau passe à travers une série d'aimants qui pré-monochromatisent et coupe les harmoniques d'ordre supérieur du faisceau avec une largeur de bande  $\Delta E/E = 10^{-2}$  et un flux de 200 W. Il est réduit sur une petite gamme de longueur d'onde « monochromatized » par les plans atomiques des cristaux de silicium et des réflexions Si(111) qui définissent une première résolution en énergie  $\Delta E/E = 10^{-4}$  à  $10^{-5}$ . Ces premiers monochromateurs « Post-monochromator » et « Pre-monochromator » permettent aussi de réduire les charges thermiques sur le monochromateur principal. Ces monochromateurs sont conservés dans une chambre sous vide primaire et le pré-monochromateur est refroidi avec de l'azote. Ensuite les rayons X sont concentrés sur le monochromateur principal, lequel opère en « backscattering » avec un angle de  $89.98^\circ$ .

Cette configuration géométrique assure la contribution minimale de l'instrument dans la résolution en énergie. D'ailleurs une réflexion sur les indices élevées Si(hkl) et un cristal parfait de silicium du monochromateur principal sont obligatoires pour obtenir une résolution d'énergie de  $\Delta E/E = 10^{-7}$  à  $10^{-8}$ . Ici nous avons introduit la caractéristique fondamentale, en backscattering sur le monochromateur principale, pour obtenir une mesure IXS dans le meV comparé à l'énergie incidente de 24 keV.

Le choix de la réflexion sur le monochromateur principal est aussi déterminé par la résolution  $\Delta E$  souhaité et le flux du faisceau incident. La meilleure résolution d'énergie peut être réalisée en utilisant la réflexion Si(131313) fournissant pour  $E = 25.704$  keV,  $\Delta E = 1.0$  meV et un flux de  $1.47 \times 10^9$  photons par secondes à 200 mA. À l'inverse sur la réflexion Si(777) et une énergie  $E = 13.840$  keV, le flux est plus important soit  $10.5 \times 10^{10}$  photons par seconde à 200 mA, mais la résolution en énergie est dégradée à 7.6 meV.



Les rayons X issus du monochromateur principal sont concentrés dans la direction verticale par un miroir recouvert de platine. Un autre miroir en multicouches est utilisé pour la focalisation horizontale. Cette configuration optique permet d'aboutir à une taille du faisceau de l'ordre de  $14 \times 7 \mu\text{m}^2$ . Puis sur le chemin optique des rayons X il y a l'échantillon. Ensuite nous avons des fentes devant les analyseurs. Les fentes où « *slits* » permettent de bloquer les faisceaux des diffusions parasites. De plus ces fentes sont très importantes car elles définissent la résolution en moment de transfert  $\vec{Q}$ . Typiquement avec la taille des fentes de 20 à 60 mm, nous pouvons obtenir des résolutions en  $\vec{Q}$  de l'ordre de  $0.0189 \text{ \AA}^{-1}$  avec le Si(777) et  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  pour le Si(131313).

L'énergie des photons diffusés par l'échantillon sont collectés par plusieurs analyseurs de silicium. Sur ID28 il y a 9 analyseurs de silicium placés dans l'ordre suivant (1 6 2 7 3 8 4 9 5). Il est très important d'avoir un analyseur pour lequel les angles de Bragg sont identiques pour tous les photons entrant dans ce dispositif. L'analyseur doit donc avoir une surface sphérique et définie par la condition de Rowland. Un analyseur peut être réalisé par un pavage comportant environ 12000 monocristaux de silicium dont la superficie de chacun est de  $0,6 \times 0,6 \text{ mm}^2$ . Ils sont collés sur un substrat sphérique voir la publication de C. Masciovecchio et *al.* (25).

Les photons analysés sont détectés par un détecteur à diode de silicium avec une zone active de  $3 \times 8 \text{ mm}^2$ . Le détecteur est incliné à  $20^\circ$  de l'horizontale et placé en condition de backscattering par rapport aux analyseurs. L'absorption photoélectrique est maximisée dans son épaisseur active de 1.5 mm. Le détecteur a un niveau de bruit de fond très bas, environ 1 coup en 30 min.

Quand nous mesurons un spectre inélastique, nous choisissons un moment de transfert  $\vec{Q}$ . Par la suite l'ensemble des éléments (échantillon, analyseurs et détecteur) sont déplacés en phases pour conserver les caractéristiques techniques de la sphère de Rolland. Généralement nous faisons des scans en faisant varier l'énergie incidente du faisceau à  $\vec{Q}$  constant. La gamme en énergie est parcourue en changeant la température T du monochromateur principal correspondant au changement précis du paramètre de maille du cristal et par conséquent de la distance entre les plans atomiques selon la loi de Bragg (voir Equ. (4-65)). La température de l'analyseur est gardée constante pour la mesure à l'énergie souhaitée.

$$\frac{n hc}{E} = 2d \sin(\theta) \quad (4-65)$$

La variation relative des paramètres de maille  $\Delta d$  correspond à une variation en énergie puis par définition à la variation de température sur le monochromateur (voir Equ. 4-66)). Dans le cas d'un cristal de Silicium, ces paramètres permettant le contrôle du rapport des énergies en fonction de la température sont connus,  $\alpha_0 = 2.581 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\beta = 0.016 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ . Ils ont été définis dans la publication de A. Bergamin et *al.* (26).

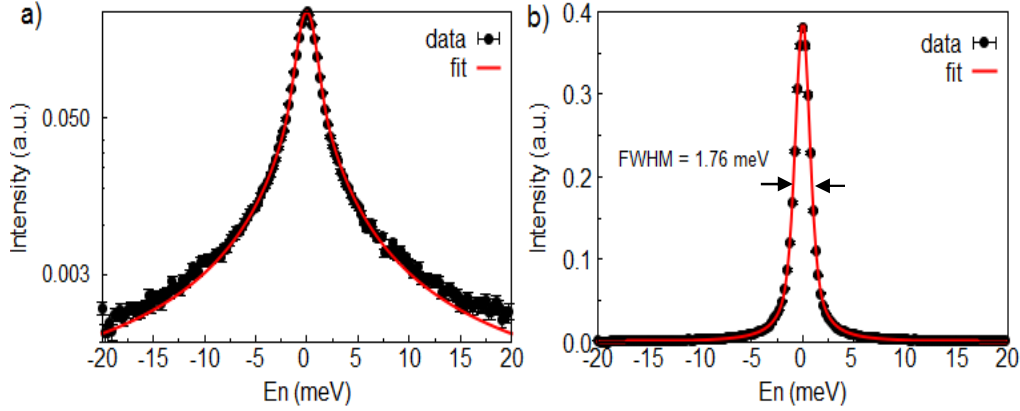
$$\frac{\Delta E}{E} = - \frac{\Delta d}{d} = \alpha(T) \Delta T \quad (4-66) \quad \text{avec} \quad \alpha(T) = \alpha_0 + \beta \Delta T \quad (4-67)$$

## 2. La résolution sur ID28

La fonction de résolution instrumentale en énergie sur le spectromètre ID28 est déterminée en mesurant la diffusion d'un échantillon de plexiglas à  $\vec{q} = 10 \text{ \AA}^{-1}$  à  $T = 10 \text{ K}$ , où les contributions inélastiques au signal sont réduites au minimum. La fonction de résolution enregistrée pour la réflexion sur le Si(121212) est une fonction pseudo-Voigt (Figure 4-14-a) dont la largeur totale à mi-hauteur est de 1.76 meV (Figure 4-14-b). Dans ce cas nous avons un flux de  $5.85 \cdot 10^9$  photons par seconde à 200 mA et une énergie incidente de 23.725 keV. L'intensité de cette résolution est divisée par rapport au flux incident. Ensuite elle est normalisée avec son intégrale pour que cette courbe soit à 1.

Le calcul de la résolution de l'instrument est très important pour extraire les données d'un échantillon. Pour les mesures IXS, il y a un découplage de la résolution de l'instrument en moment et énergie, car la variation relative d'énergie est extrêmement faible. Par conséquent nous considérons que l'énergie perdue ou gagnée dans l'interaction avec l'échantillon est toujours beaucoup plus petite que l'énergie incidente du phonon.

Dans le traitement de nos données sur ID28, nous donnons comme hypothèse que la fonction de résolution en énergie peut être définie directement par la mesure élastique sur un échantillon de plexiglas et normalisée comme présentée sur la figure (4-14). Chaque analyseur est différent et plus ou moins efficace donc nous calculons cette fonction de résolution en énergie pour chaque analyseur et notée  $R_{\text{ana}}(E)$ . La résolution en  $\vec{Q}$  dépend des ouvertures verticales et horizontales des fentes. Il y a deux fentes devant chaque analyseur, alors la résolution en  $\vec{Q}$ , notée  $R_{\text{Ana}}(\vec{Q})$  est propre à chaque analyseur aussi. Le profil de la transmission des rayons X par une fente peut être approximé par une fonction gaussienne.



*Figure 4-14 : Résolution mesurée sur l'analyseur 2 de la ligne de lumière ID28 en configuration Si(121212) sur un plexiglas à 10 K. a) Nous montrons que le profil de cette résolution expérimentale est bien une pseudo-Voigt. b) Nous montrons le fit de la résolution. Nous estimons la largeur de la résolution en énergie de 1.76 meV.*

Nous avons mesuré des phonons dont nous voulons estimer les largeurs et l'énergie d'excitation. Donc il est important de prendre en compte l'effet de la dispersion du mode des phonons dans le calcul de la résolution. La dispersion est déterminée par un simple fit 1D des spectres en énergies mesurés. Elle est définie par la relation entre l'énergie du mode en fonction de  $\vec{Q}$ . La seconde étape consiste à définir une distribution en  $\vec{Q}$  par des fonctions DHO décrivant la dispersion du mode pour affiner l'enveloppe correspondant à la résolution en  $\vec{Q}$  définie par la fente. Nous calculons la probabilité de transmission, notée  $P(\vec{Q}_i)$  à un moment  $\vec{Q}_i$  qui varie dans l'intervalle  $\Delta\vec{Q} = [\vec{Q}_0 - \Delta\vec{Q}/2 ; \vec{Q}_0 + \Delta\vec{Q}/2]$ . Ou  $\vec{Q}_0$  est la position de l'analyseur et  $\Delta\vec{Q}$  est un intervalle en moment correspondant aux ouvertures des fentes devant les analyseurs. Ces ouvertures sont notées  $H_{\text{slits}}$  et  $V_{\text{slits}}$ . Nous avons estimé que les ouvertures impliquent un  $\Delta\vec{Q}$  verticale et horizontale à partir des équations (4-68) et (4-69). Le paramètre  $R$  correspond au rayon de Rolland. Il est égal à 7 m. Ainsi nous connaissons l'enveloppe de notre fonction de résolution en  $\vec{Q}$ . Dans la suite, la partie hors du plan de la résolution sera déterminée par l'ouverture verticale des fentes. Cette contribution est très importante pour les  $\vec{Q}$  faibles. Puis la partie horizontale nous permettra de définir la résolution en  $\vec{Q}$  dans les directions du plan de diffusion. Notamment, la résolution en  $\vec{Q}$  suivant la direction de propagation des phonons, laquelle est importante sur toute la dispersion.

$$\Delta\vec{Q}_H = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{H_{\text{slits}}}{R} \cos(\theta) \quad (4-68)$$

$$\Delta\vec{Q}_V = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{V_{\text{slits}}}{R} \quad (4-69)$$

Ensuite la dépendance de la fonction de résolution en  $\vec{Q}$  par rapport à la dispersion est donnée par une fonction DHO( $E_i, \Gamma_i$ ). En résumé notre fonction de résolution en  $\vec{Q}$  sera définie par l'expression suivante :

$$R_{\text{Ana,ph}}(\vec{Q}) = I_0 \sum_i P(\vec{Q}_i) * \text{DHO}(E_i, \Gamma_i) \quad (4-70)$$

Dans cette équation (4-70), le terme  $I_0$  est un facteur de normalisation. Et le terme  $P(\vec{Q}_1)$  est la contribution en un point  $\vec{Q}_1$  dans la résolution donc caractérisant aussi la dispersion, la somme permet de rendre compte de l'intégrale sur plusieurs points  $\vec{Q}_1$  qui sont dans le domaine  $\Delta\vec{Q}$  et définis par l'enveloppe gaussien donnée par la fente devant l'analyseur. En définitive la résolution totale correspondra à un produit des fonctions de résolution en  $\vec{Q}$  et  $E$  tel que  $R_{Ana,ph}(\vec{Q},E) = R_{Ana}(E) \cdot R_{Ana,ph}(\vec{Q})$ .

Pour terminer le taux de comptage sur une expérience de diffusion inélastique est déterminé par le flux incident, la section efficace de diffusion, le volume de l'échantillon dans le faisceau et l'efficacité des analyseurs. Les temps de mesures varient ainsi entre 10 s jusqu'à quelques minutes par point.

### **XIII. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons introduit la théorie et les techniques expérimentales sur les grands instruments en utilisant les neutrons et les rayons X.

Nos campagnes de mesures sur les grands instruments sont le point de départ de toutes nos investigations. Nous avons mesuré la fonction de diffusion, soit  $S(\vec{Q},\omega)$  et la distribution de l'intensité sur les modes de vibrations. Par une succession de mesure de  $S(\vec{Q},\omega)$  en différents points  $\vec{Q}$ , nous avons pu définir les courbes de dispersion des phonons. Les courbes de dispersion et les spectres des phonons acquis par nos expériences rendent compte de la propagation des phonons dans le réseau.

Nous avons utilisé plusieurs techniques de mesures des phonons sur des échantillons monocristallins. Nous avons utilisé la diffusion inélastique des neutrons sur les spectromètres trois-axes thermiques (2T au LLB et IN22 à l'ILL). Et récemment nous avons utilisé la technique de spin-echo sur le spectromètre TAS-IN22. En complément la ligne ID28 à l'ESRF a été utilisée avec la technique de diffusion inélastique des rayons-X. Avant chacune de ces mesures de diffusion inélastique, nous avons étudié par la diffraction des rayons X-durs la qualité structurale des monocristaux.

Dans nos mesures de diffusion inélastique, nous avons travaillé sur la résolution instrumentale en énergie des spectromètres. L'objectif est d'améliorer nos mesures des phonons. Cette démarche a nécessité de comprendre et de calculer la résolution des instruments trois-axes standard et avec la configuration Spin-echo et aussi pour la ligne de lumière ID28. D'ailleurs, elle est importante pour estimer le temps de vie des phonons et les dispersions précises des modes de phonon depuis nos mesures.

Ces mesures expérimentales ont été complétées par des simulations atomistiques pour étudier la propagation des phonons dans nos systèmes complexes. Nous introduirons les simulations atomistiques dans le chapitre suivant.

#### XIV. Bibliographie

1. **Koester, L.** *Neutron Scattering lengths and fundamental neutron interactions*. s.l. : Neutron Physics Springer Tracts in Modern Physic, 1977.
2. **D. Strauch, A. P. Mayer, B. Dorner.** Phonon eigenvectors in Si determined by inelastic neutron scattering. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1990, Vol. 78(3), pp. 405-410.
3. **D. Strauch, B. Dorner.** Lattice dynamics of alpha-quartz. I. Experiment . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993, Vols. 5(34), pp. 6149-6155.
4. **H. Schober, D. Strauch, K. Nützel, B. Dorner.** Lattice dynamic of alpha-quartz. II. Theory . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993, Vol. 5(34), pp. 6149-6155.
5. **Schober, H.** *Spectroscopie neutronique: un outil idéal pour le scientifique des matériaux*. s.l. : In Journal de Physique IV (Proceedings) EDP sciences., 2003. Vol. 103, pp. 173-202
6. <http://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/instruments/in22>. [Online] 2015.
7. **S. Rolls, S. Petit, J. Combet, F. Leclercq-Hugeux.** *Diffusion Inélastique des neutrons pour l'étude des excitations dans la matière condensée* . s.l. : JDN 16, Ed. SFN, 2008.
8. <http://www.ill.eu/fr/instruments-support/sample-environment/equipment>. [Online] 2015.
9. **M. T. Cooper, R. Nathans.** The resolution function in neutron diffractometry. I. The resolution function of a neutron diffractometer and its application to phonon measurements. *Acta Crystallographica*. 1967, Vol. 23(3), pp. 357-367.
10. **M. Popovici.** On the resolution of slow-neutron spectrometers. IV. The triple-axis spectrometer resolution function, spatial effects included. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. 1975, Vol. 31(4), pp. 507-513.
11. **Dorner, B.** The normalization of the resolution function for inelastic neutron scattering and its application. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction Theoretical and General Crystallography*. 1972, Vol. 28(4), pp. 319-327.
12. **J. Šaroun.** *RESTRAX*. 1996. ILL Technical Report 96SA08T.
13. **J. Šaroun, J. Kulda.** Neutron ray-tracing simulations and data analysis with RESTRAX. *SPIE proceedings*. 2004, Vol. 5536, pp. 124-133.
14. —. Monte Carlo ray-tracing code for RESTRAX. *Neutron News*. 2002, Vol. 13(4), pp. 15-19.
15. **Mezei, F.** Neutron spin echo - New concept in polarized thermal neutron techniques. *Zeitschrift für Physik*. 1972, Vol. 255, 2, pp. 146-160.
16. **Martin, N.** *Étude structurale et dynamique de plusieurs systèmes magnétiques par la technique de l'écho de spin neutronique résonant*. Grenoble : s.n., 2012.
17. **Klimko, S.** ZETA, A zero field spin echo method for very high resolution study of elementary excitations and first application. *Thèse de doctorat, Technische Universität Berlin*. 2003.
18. **S. Klimko, C. Stadler, P. Boni, R. Currat, F. Demmel, B. Fak, R. Gähler, F. Mezei, B. Toperverg.** Implementation of a zero-eld spin-echo option at the three-axis spectrometer IN3 (ILL, Grenoble) and First application for measurements of. *Physica B Condensed Matter*. Vol. 335, p. 188.
19. <http://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/instruments/in6>. [Online]
20. **F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, J. R. Regnard.** *Neutron and X-ray spectroscopy*. s.l. : Springer Science & Business Media, 2006.
21. **B. Hamelin, P. Bastie.** Méthode de Laue refocalisée à haute énergie: développements récents. *Le Journal de Physique IV*. 1998, Vol. 8(5), pp. 3-5.

22. **E. Burkel.** Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering. *Rep. Prog. Phys.* . 2000, Vol. 63(2), p. 171.
23. **M. Krisch, F. Sette.** *Inelastic X-ray Scattering from Phonons*. s.l. : Light Scattering in Solid IX, 2007.
24. [www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28). [Online]
25. **C. Masciovecchio, U. Bergmann, M. Krisch, G. Ruocco, F. Sette, R. Verbeni.** A perfect crystal X-ray analyser with meV energy resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atom*. 1996, Vol. 111(1), pp. 181-186.
26. **A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, G. Zosi.** Lattice parameter and thermal expansion of monocrystalline silicon. *Journal of applied physics* . 1997, Vol. 82(11), pp. 5396-5400.
27. **B. Dorner, H. Peisl.** An instrument with very high energy resolution in X-ray scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1983, Vol. 208(1), pp. 587-592.

## 5. Chapitre

### Les simulations atomistiques

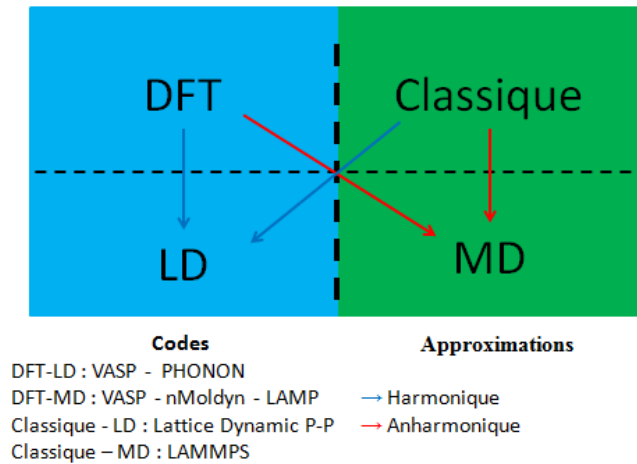
#### I. Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension des matériaux toujours plus complexes comme les cristaux, les molécules, *etc.* Ces systèmes sont composés d'électrons et de noyaux en interaction les uns avec les autres. Parfois les techniques expérimentales pour étudier les vibrations atomiques sont limitées, ainsi les simulations atomistiques sont une voie complémentaire. Les simulations atomistiques sont devenues des outils puissants pour étudier les structures et les interactions, pour explorer les mouvements atomiques sur des échelles de longueur et de temps.

La structure à l'équilibre et le calcul d'énergie du système, sont les points de départ des calculs des mouvements de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Ces mouvements atomiques explorent la surface d'énergie potentielle du système. Le déplacement même léger d'un seul atome de sa position d'équilibre induit une force de rappel sur cet atome et des forces interatomiques sur tous les autres atomes. Les forces interatomiques, évaluées en déplaçant les atomes hors de leurs positions d'équilibre, sont utilisées pour construire la matrice dynamique et par la suite pour calculer les modes normaux de vibration.

La structure à l'équilibre et le calcul de l'énergie du système est aussi le point de départ des simulations de dynamique moléculaire (MD). Dans la MD, les observables de la dynamique de réseau sont déduites des trajectoires des atomes en fonction du temps via des fonctions de corrélations. Pour cela, il faut d'abord déplacer le système de sa position d'équilibre par une impulsion initiale après quoi le mouvement devient perpétuel. Une simulation de MD correspond à une série de structures, chaque nouvelle structure étant calculée à partir de la structure précédente en utilisant les forces instantanées et les accélérations qui s'exercent sur chacun des atomes.

Les forces atomiques et le calcul d'énergie sont donc centraux aux méthodes de dynamique de réseau (LD) et de MD. Elles sont calculées à partir de l'expression de l'énergie totale du système, comme étant les dérivées par rapport aux coordonnées atomiques. Il y a de nombreuses méthodes et d'approximations utilisées pour le calcul de l'énergie d'un système atomique, mais deux sont plus largement répandues, il s'agit de la DFT et de la méthode classique (Figure 5-1). Ces deux méthodes peuvent être utilisées avec les approximations harmoniques ou anharmoniques.



*Figure 5-1 : Vue d'ensemble des méthodes sur les simulations atomistiques pour étudier les modes de phonons. En complément nous donnons l'approximation de l'énergie de ces simulations (voir flèches). Nous présentons aussi les codes utilisés dans ma thèse et que nous associons aux conditions des calculs.*

Les approximations harmoniques ou anharmoniques constituent des hypothèses fortes à la base de ces simulations atomistiques. La différence concerne le développement des termes dans l'expression de l'énergie du système soit l'approximation par rapport aux systèmes réels. Dans l'approximation harmonique, nous prenons en compte que les deux premiers termes de l'énergie du système. Elle est valable quand le mouvement des atomes est petit comparé à l'espacement interatomique. L'approximation harmonique est souvent appliquée aux calculs de dynamique de réseau, voir flèches bleu dans la figure (5-1). La dynamique de réseau a été introduite dans le chapitre (2). Pour décrire plus précisément l'énergie du système, nous devons tenir compte des termes anharmoniques. Ainsi les termes d'ordre 3 et plus sont utilisés dans l'approximation dite anharmonique pour décrire l'énergie. Cette approximation anharmonique rend compte de l'interaction à trois phonons et de la limite de la conductivité thermique. Pour travailler dans l'approximation anharmonique, la MD est toujours utilisée que ce soit dans le cadre ab-initio ou classique. Mais dans les deux cas un champ de force décrivant l'anharmonicité du potentiel ressenti par un atome est pris en compte pour décrire les interactions du système, référence aux flèches rouges dans la figure (5-1).

L'approche ab-initio représente la description la plus fine des interactions atomiques. Le terme ab-initio en calcul physique signifie "à partir des principes premiers". Cette approche particulièrement aboutie sur la structure électronique implique la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système électrons-noyaux. Elle peut être abordée à l'aide des codes de calculs puissants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « *DFT* ». Cependant ces systèmes composés d'électrons et de noyaux sont des ensembles à corps multiples et avec de fortes interactions entre les électrons et les noyaux. La résolution de ces systèmes à l'aide de la mécanique quantique est possible dans le cas de la DFT. D'ailleurs cette résolution demandera le développement des techniques d'approximation que nous introduirons. L'utilisation des pseudo-potentiels permettra en outre de réduire le poids du calcul tout en permettant une bonne description de l'énergie et des forces sur la structure électronique.

Les systèmes présentent souvent un nombre élevé d'atomes et/ou des dynamiques plus lentes. Dans ce cas, il faut une méthode dont le coût du calcul par atome soit bien plus faible que la DFT. Ainsi nous traitons les électrons de façon implicite, en décrivant les liaisons chimiques formées par les électrons comme autant de ressorts. La densité électronique nette autour des atomes est décrite par des charges ponctuelles. Dans ce contexte, nous utilisons un champ de force qui est une description analytique et paramétrique de l'énergie du système à base de ressorts et de charges ponctuelles. La paramétrisation de ce champ de force est capitale dans la méthode dite classique.

Dans ce chapitre nous introduirons d'un point de vue pratique, les méthodes de simulation atomistique que nous avons utilisé pour étudier la dynamique de réseau. Nous commencerons par la théorie de la fonctionnelle de densité et les pseudo-potentiels, puis le champ de force et la dynamique moléculaire classique seront présentés. Ces deux méthodes permettent de calculer les interactions interatomiques et l'énergie du système. Dans ma thèse nous avons utilisé les deux méthodes, pour étudier les modes de phonons dans les CMAs.

## **II. La théorie de la fonctionnelle de la densité**

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT « *Density Functional Theory* » constitue au début du XXI<sup>e</sup> siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques pour déterminer la structure électronique de la matière. Les développements rapides des calculs DFT et l'efficacité de la méthode ont permis son utilisation dans bien des domaines comme en physique de la matière condensée et en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans les années 1920 avec le modèle développé par Llewellyn Thomas (1) et Enrico Fermi (2). Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle (3). Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier l'approximation Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objectif de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme fonction de base pour les calculs. Ainsi le principe de la DFT consiste à une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono-corps avec pour paramètre la densité électronique.

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux de masse  $M_{\text{Noyaux}}$  et électrons de masse  $m_{\text{élect.}}$  est l'équation établie par Erwin Schrödinger (voir Equ. (5-1)).

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^{\text{Ne}} \frac{\hbar^2}{2m_{\text{élect.}}} \nabla_i^2 - \sum_I^{\text{Nn}} \frac{\hbar^2}{2M_{\text{Noyaux}}} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I,j} \frac{Z_I Z_j e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_j|} \right] \Psi \quad (5-1)$$

Avec  $H$  est l'opérateur Hamiltonien et  $\Psi$  est la fonction d'onde. Dans l'équation (5-1), les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des  $Ne$  électrons (indexés  $i$  et  $j$ ) et des  $Nn$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différentes énergies d'interaction du type électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

### 1. L'énergie fonctionnelle, fonction d'onde et densité électronique

Les méthodes dites ab-initio conduisent malheureusement à des volumes de calcul considérables pouvant être à l'échelle de la puissance septième du nombre d'atomes ;  $(N_{\text{atomes}})^7$  avec  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes du système. Autrement dit doubler  $N_{\text{atomes}}$  revient à un accroissement d'un facteur 128 le temps de calcul. Pour résoudre ce problème, l'une des méthodes les plus efficaces est de calculer le champ de densité monoélectronique autour du noyau plutôt que la fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est partie intégrante de la DFT. Les volumes de calcul sont alors à l'échelle de  $(N_{\text{atomes}})^3$ . Avec les moyens de calculs actuels, les méthodes ab-initio conviennent bien pour des systèmes périodiques comportant quelques atomes. Avec la DFT, nous pouvons traiter jusqu'à plusieurs centaines d'atomes et pour des échelles de temps atteignant 100 ps.

Nous avons rappelé que dans l'équation de Schrödinger (voir Equ. (5-1)), l'utilisation de la méthode DFT implique de remplacer la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  par la densité électronique  $\rho$ . L'intérêt de ce changement de fonction porte sur la diminution du nombre des variables du système. Car la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3 \times Ne$  variables, où  $Ne$  est le nombre total d'électrons du système. Par contre la densité électronique est une fonction à seulement 3 variables. En résumé la DFT est associée à la notion de fonctionnelle.

Dans la DFT, la fonctionnelle est la fonction sur la densité électronique. Les principes de cette fonctionnelle que nous utilisons dans nos calculs DFT a été en partie développée par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham. Leur principe repose sur deux théorèmes. De manière générale ces théorèmes impliquent qu'un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé dans sa densité électronique totale  $\rho(x, y, z)$  en tout point. Par conséquent nous pouvons évaluer l'énergie comme une fonctionnelle de la densité égale à  $F[\rho]$ . Cet état fondamental est tel que  $\rho(x, y, z)$  minimise l'énergie. La difficulté de la DFT consiste à trouver la forme de cette fonctionnelle  $F$ . Il existe la méthode de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi laquelle utilise aussi le concept de la fonctionnelle. Cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome.

### 2. Méthode de Hohenberg-Kohn-Sham

L'approche développée par P. Hohenberg, W. Kohn et L. Sham est une reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par L. Thomas et E. Fermi. Ainsi ils développent une théorie de la fonctionnelle exacte d'un système à plusieurs corps. Ce formalisme est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un espace dans lequel demeure un potentiel externe. Cette méthode de Hohenberg-Kohn-Sham notée HKS repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par P. Hohenberg et W. Kohn (4).

**Théorème 1:** L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$  donné. La conséquence de ce premier théorème implique que la variation du potentiel externe entraîne alors une variation de la densité (voir Equ. (5-2)).

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (5-2)$$



$$\text{Où} \quad F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (5-3)$$

Dans l'équation (5-3), nous donnons la forme de la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$ . La difficulté pour déterminer l'expression de la fonctionnelle réside dans sa dépendance par rapport au troisième terme montré dans l'équation (5-3), qui est l'énergie d'échange-corrélation *i.e.* le terme  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Ce terme d'énergie  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte des aspects physiques essentiels de l'énergie d'échange et regroupe toutes les informations manquantes sur les interactions. Elle représente une partie importante de l'énergie totale. Ainsi, cette formulation de la DFT est exacte, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents dans le terme  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . La DFT consistera à approcher l'énergie  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , pour résoudre le problème. Ce qui est essentiel dans ce premier théorème c'est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base des fonctions d'ondes initiales utilisées pour construire la densité.

**Théorème 2 :** Ce théorème implique que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules dans l'état fondamental. Ce théorème sous-entend un principe variationnel. L'équation d'onde des fonctions monoélectroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (5-4)$$

$$\text{Où} \quad v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (5-5)$$

De même la densité de charge  $\rho(\vec{r})$  se rapporte avec l'expression suivante (5-6). Le facteur 2 précédant la sommation sur les états  $i$ , rend compte de la double occupation de chaque orbitale, en cause la dégénérescence de spin. Le terme  $f_i$  correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ( $0 \leq f_i \leq 1$ ).

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (5-6)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par un principe variationnel de l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  par rapport à la densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5-7)$$

Le potentiel d'échange-corrélation mentionné par le terme  $V_{xc}[\vec{r}]$  est équivalent au potentiel  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , contenant tous les effets multicorps. Il est uniquement fonction de la densité de charge  $\rho(\vec{r})$ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules (voir Equ. (5-7)) qui, elle-même, dépend de l'état  $\psi_i$  d'une particule (voir Equ. (5-7)), il nous est possible dans le cas d'un problème dit auto-cohérent de déterminer ce potentiel d'échange. Car toutes les quantités sont interdépendantes.

Pour résumer, les deux théorèmes proposés par P. Hohenberg, W. Kohn et L. Sham permettent de modifier le problème posé de la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique par une mise en forme d'une fonctionnelle de la densité électronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que, si la forme de la fonctionnelle est connue et pour un potentiel externe donné, nous pouvons déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose alors, est la formulation de la fonctionnelle  $F[\rho]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T[\rho]$  et de la quantité d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

### 3. Développement de la méthode de Hohenberg-Kohn-Sham

En effet, il n'est pas possible, pour un système de  $Ne$  électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Généralement des approximations à l'aide de représentation simplifiée de l'énergie en fonction des énergies cinétiques et potentielles des éléments sont développées. L'énergie du système (voir Equ. (5-8)) est décomposée comme suit : un

premier terme qui correspond à l'énergie cinétique  $T$ , un second à l'énergie potentielle noyaux-électrons  $V_{Ne}$  et le dernier à l'interaction électron-électron  $V_{ee}$ . L'interaction électron-électron  $V_{ee}[\rho]$  peut être décrite comme la répulsion de deux charges placées en deux points distants de  $r_{ij}$ . Mais ce terme n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de  $r_{ij}$ . Tous ces termes sont des fonctionnelles de la densité électronique  $\rho$ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (5-8)$$

Dans la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater des orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes  $V_{Ne}$  et  $J$ . Ensuite nous définissons la pseudo-énergie cinétique du système puisque l'opérateur associé est monoélectronique. Enfin nous plaçons un dernier terme d'échange-corrélation noté  $E_{xc}$  pour prendre en compte toutes les considérations restantes dans l'énergie du système. À présent nous réécrivons l'énergie du système en fonction des notions que nous avons développées dans les unités atomiques :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \int \sum_{i,k} \frac{Z_k |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1}{R_{i,k}} + \sum_{i,j>i} \iint |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (5-9)$$

Dans l'équation (5-9), nous avons développé les trois premiers termes de manière implicite en fonction de la densité électronique. Maintenant la difficulté réside dans la mise en forme de l'expression du terme d'échange-corrélation notée  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  en fonction de la densité électronique. De nombreuses solutions ont été proposées.

#### 4. Les principales méthodes d'approximation de la DFT

Il existe de nombreuses solutions approximatives permettant de définir le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Chacune de ces approximations comporte des avantages et des inconvénients.

L'approximation de la densité locale : LDA « Local Density Approximation ». Les premiers développements et applications de cette approximation sont dus à J. C. Slater (5) (6). Cette approximation est principalement utilisée pour les modèles dans lesquels l'hypothèse d'un ensemble de gaz uniforme d'électrons est valide. Cette approche correspond assez bien à une description des électrons dans la bande de conduction d'un métal. Dans cette approximation la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être déduite (voir Equ. (5-10)).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (5-10)$$

Les calculs quantiques basés sur la LDA sont les plus utilisés en science des matériaux surtout à partir des années 80, après que de nombreux travaux ont permis de montrer la pertinence et la précision de cette approximation dans la détermination des propriétés des solides (7) (8). C'est le cas des petites molécules, des oxydes magnétiques, des éléments de transition et des alliages intermétalliques. Dans ces derniers la méthode LDA donne de bons résultats concernant le calcul du niveau de Fermi dans les métaux. Toutefois, nous noterons qu'il existe des systèmes pour lesquels l'approche LDA ne produit pas de résultats suffisamment précis. Cela peut être le cas avec les études imposant l'affinement de l'énergie totale, lequel est habituellement employé pour le calcul des propriétés structurales.

L'approximation de la densité locale avec spin : LSDA « Local Spin Density Approximation » ou S désigne le spin électronique est une extension de la LDA. Elle prend en compte la contrainte de spin. Ainsi nous considérons deux populations  $\rho(\uparrow)$  pour le spin up  $1/2$  et  $\rho(\downarrow)$  pour le spin down  $-1/2$ , dans l'expression la fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approximation de la densité locale de spin + interaction de coulomb : La méthode de corrélation dite LSDA+U implique une correction de la fonctionnelle par un terme U. Ce terme

supplémentaire est un paramètre de répulsion électrostatique. Il permet de rendre compte du caractère isolant du système, par exemple pour les oxydes TO et ATO<sub>3</sub> (9).

L'approximation du gradient généralisé : Les deux méthodes LDA et LSD ont des lacunes. Généralement, les systèmes réels considérés sont inhomogènes *i.e.* que la densité électronique possède une variation spatiale. Pour résoudre ces lacunes, nous introduisons des termes de gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. Ce type d'expansion est appelé « *Gradient Expansion Approximation – GEA* ». Mais les résultats apportés par ce type d'approximation sont moins bons. L'une des raisons évoquée est que le terme de trou d'échange-corrélation associé avec cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque. Pour résoudre ces défauts, l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé « *Generalized Gradient Approximation – GGA* », également appelé méthode non locale, est une possibilité (10) (11). Cette approximation permet de prendre en compte la combinaison des gradients de la densité en chaque point en complément de la densité en chaque point. Cette inhomogénéité de la densité électronique dans l'espace sera exprimée dans les termes d'énergie d'échange-corrélation. Ainsi la fonctionnelle d'échange-corrélation est développée dans l'équation ci-dessous :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv \quad (5-11)$$

La méthode GGA permet d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale comme dans l'approximation LSDA, notamment pour le calcul des gaps énergétiques et l'éclatement de bande dans les composés comme les oxydes, les fluorures ou les métaux de transitions. D'ailleurs avec cette approximation, la description de l'état fondamental magnétique du fer est correcte, pour la phase Fe- $\alpha$  (cubique centré). Cependant, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte des diverses propriétés chimiques des composés. Cette approximation GGA améliore peu les résultats issus de l'approximation LSDA. Cet effet est particulièrement probant lorsqu'il s'agit des structures électroniques d'éléments lourds, par exemple le palladium ou bien des structures avec des propriétés magnétiques surévaluées.

Autres méthodes d'approximation de la densité : C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développés de manière à aller au-delà des résultats fournis par la méthode GGA. Ce sont les fonctionnelles dites m-GGA « *meta-GGA* ». Ces méthodes font intervenir dans les équations l'opérateur Laplacien, *i.e.* la dérivée seconde de la densité dans la fonctionnelle. Ainsi nous obtenons un gain en précision dans la détermination des propriétés moléculaires. Mais cette description très précise du système admet certains problèmes au niveau de la stabilité numérique.

Il y a les fonctionnelles H-GGA « *hybrid-GGA* ». Dans ce type de méthode un degré de précision supplémentaire est obtenu de manière empirique. Elles impliquent la combinaison entre l'échange et la corrélation obtenue par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock (12). Une dernière classe de fonctionnelle que nous nommons HM-GGA « *Hybrid-Meta GGA functional* » est aussi utilisée. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnels hybrides, la différence est que nous utilisons les fonctionnelles m-GGA pour combiner les termes de corrélation-échange.

## 5. Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait et à une température nulle, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Par conséquent, les potentiels externes engendrés par les électrons sont périodiques. La période des potentiels sont identiques à la période du réseau du cristal. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur  $\vec{r}$  est périodique, avec  $\vec{l}$  est la longueur de la maille unitaire (voir Equ. (5-12)).

$$V(\vec{r} + \vec{l}) = V(\vec{r}) \quad (5-12)$$

Cette condition de périodicité est nécessaire pour appliquer le théorème de Bloch. Ce théorème permet de décrire les fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel

périodique. Ainsi la fonction d'onde ou onde de Bloch, que nous notons  $\psi_q(\vec{r})$ , d'une particule unique dans un cristal parfait est représentée par les fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque (voir Equ. (5-13)).

$$\psi_q(\vec{r} + \vec{l}) = \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{l})) \psi_q(\vec{r}) \quad (5-13)$$

Ici  $\vec{q}$  est un vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Dans l'équation (5-13), le terme exponentiel correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Ensuite la fonction d'onde  $\psi_q(\vec{r})$  sera exprimée par un développement dans une base d'ondes planes (voir Equ. (5-14)).

$$\psi_q(\vec{r}) = \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r})) U_q(\vec{r}) \quad (5-14)$$

Avec  $U_q(\vec{r})$  est une fonction périodique, dont la période est identique à celle du potentiel. La condition aux limites est très importante pour décrire un cristal parfait. Cette condition est également prise en compte dans le théorème de Bloch (voir Equ. (5-15)).

$$\psi_q(\vec{r}) = \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r})) \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}(\vec{q}) \exp(i(\vec{G} \cdot \vec{r})) = \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r})) \varphi(\vec{q}, \vec{r}) \quad (5-15)$$

Ici  $\vec{G}$  représente le vecteur du réseau réciproque. La condition de périodicité implique que le nombre de vecteur d'onde dans la zone de Brillouin est proportionnel au volume du système. Ainsi le traitement d'un nombre infini d'électrons pour un cristal infini revient alors à exprimer la fonction d'onde à l'aide d'un nombre infini de vecteurs réciproques  $\vec{q}$  dans la première zone de Brillouin. Cette première zone de Brillouin est échantillonnée pour des ensembles spécifiques de points  $\vec{q}$ . Les fonctions d'ondes électroniques de ces points  $\vec{q}$  sont exprimées dans une base d'ondes planes discrètes, pondérées par un coefficient  $C_{\vec{G}(\vec{q})}$ , lequel représente une énergie cinétique. Ces ondes planes discrètes forment une série infinie de Fourier. Nous observons que les coefficients  $C_{\vec{G}(\vec{q})}$  ont moins de poids dans le calcul de  $\psi_q(\vec{r})$  si  $\vec{G}$  est grand. D'autre part chacun de ses coefficients  $C_{\vec{G}(\vec{q})}$  représente une énergie cinétique de la forme suivante  $(\frac{\hbar^2}{2m})|\vec{q} + \vec{G}|^2$ .

Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que celles ayant des énergies cinétiques grandes. Ainsi nous introduisons un rayon de coupure « *cut-off* » permettant alors de réduire la gamme en énergie et par conséquent la base des solutions en ondes planes. Ce travail permet de réduire le coût du calcul. Par contre cette limitation en énergie peut induire une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Si maintenant nous introduisons les fonctions d'onde (voir Equ. (5-15)) dans l'équation de Kohn-Sham (5-16). Nous obtenons :

$$\sum_{\vec{G}'} [\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{q} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{\text{ion}}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{\text{H}}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{\text{xc}}(\vec{G} - \vec{G}')] C_{\vec{q}+\vec{G}'}^i = \epsilon C_{\vec{q}+\vec{G}}^i \quad (5-16)$$

Dans l'équation (5-16), le premier terme représentant l'énergie cinétique est symétrique. Les différents potentiels d'interaction sont décrits par leur transformée de Fourier. Pour résoudre l'équation (5-16) nous devons diagonaliser la matrice, dont la taille est déterminée par le choix du rayon de coupure. Cette méthode a un inconvénient. Sa convergence est lente en raison des grands ensembles des fonctions d'onde de base qui sont nécessaires malgré l'utilisation d'un rayon de coupure. Mais en appliquant le théorème de Bloch et en association d'une maille de point  $q$  finie, nous pouvons réduire le nombre de degrés de liberté. Une solution exacte serait seulement accessible pour des systèmes avec juste quelques atomes dans la maille unitaire. Cependant ce problème peut être omis en exprimant l'interaction électronique entre les ions via des pseudo-potentiels.

## 6. Les méthodes de calcul avec des pseudo-potentiels

Dans les sections précédentes, nous avons développé la méthode DFT laquelle implique de décrire les interactions de type électronique dans la matière. Avec les pseudo-potentiels (PsP) nous

décrivons l'interaction entre les électrons et le noyau par un potentiel adapté. Ce type de potentiel est extrêmement précis, et raisonnablement rapide, car seulement les électrons de valence sont étudiés pour la modélisation de la structure électronique. Car les interactions atomiques sont seulement dues aux échanges d'électrons des orbitales d'indice élevé. Dans les méthodes PsP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. Ainsi l'état fondamental du système relaxé est déterminé. Plusieurs méthodes de calculs ont été développées pour calculer ces interactions électroniques dans la structure de la maille. Ces méthodes sont définies dans différents codes. Nous pouvons citer les programmes comme CASTEP, VASP, *etc.*

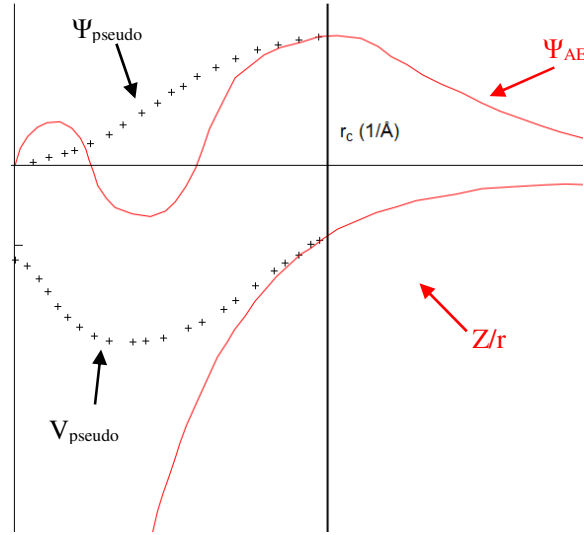
Les scientifiques utilisent ce que nous appelons les pseudo-potentiels "ab-initio". Ces potentiels impliquent des paramètres qui ne sont pas ajustés à l'aide des données expérimentales. Ils ont été définis par des calculs ab-initio pour les éléments du tableau périodique. L'utilisation de ces pseudo-potentiels est nécessaire pour obtenir un calcul ab-initio raisonnable dans le temps, il faut réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes peuvent être réduites. Mais il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau. De plus les mouvements des électrons de valence sont beaucoup plus rapides que ceux des électrons de cœur. Alors nous pouvons considérer que les électrons de cœur sont comme liés aux noyaux. Cette approximation est nommée approximation de cœur gelé « *frozen core approximation* ». De cette séparation, nous établissons le modèle suivant : les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence : il s'agit du pseudo-potentiel. Celui-ci comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné que nous avons "réduit" le nombre d'électrons à prendre en compte dans notre système. Cette solution a été pour la première fois imaginée par Enrico Fermi en 1934.

La méthode basée sur les pseudos potentiels respecte un certain nombre d'approximations que nous rappelons ci-dessous :

- i. Le potentiel de cœur est remplacé par un pseudo potentiel ( $V_{\text{pseudo}}$ ) pré-calculé dans un environnement atomique, dont la fonction d'onde de l'état  $\psi^{PS}$  reproduit la fonction d'onde de tous les électrons dans un rayon de coupure  $r_c$  (Figure 5-2). Ceci permet d'éliminer les états de cœur.
- ii. Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes, or électrons de cœurs  $\psi^{PS}$  sont suffisamment atténuées, car il y a une diminution du nombre de fonctions d'onde. Ainsi elles peuvent être décrites en utilisant des ondes planes avec des vecteurs réciproques  $\vec{G}$  plus faibles. Les ondes planes impliquent la création d'une base simple et efficace avec des pseudo-fonctions d'ondes  $\psi^{PS}$ .
- iii. La densité de pseudo-charge est calculée en résolvant  $\nabla^2 \psi = \psi$ .

La figure (5-2) montre que la fonction d'onde électronique de tous les électrons du système ( $\Psi_{\text{AE}}$ ) oscille rapidement dans la région occupée par les électrons proches des noyaux à cause du potentiel ionique fort. Ces oscillations maintiennent l'orthogonalité entre le cœur et les couches de valence. Le pseudo-potentiel ( $V_{\text{pseudo}}$ ) est construit de tel façon qu'il n'y a aucun minimum dans la pseudo fonction d'onde ( $\Psi_{\text{pseudo}}$ ) dans la région inférieure à  $r_c$ . La pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel pour  $r > r_c$ , sont identiques aux fonctions d'onde et potentiels électroniques. Cette condition doit être soigneusement vérifiée pour le pseudo-potentiel, sinon nous pourrions obtenir des nouveaux états électroniques non-physiques dans le calcul.

L'approche avec les pseudo-potentiels repose sur le fait que la reproduction des états électroniques de valence est beaucoup plus importante que celui des états électroniques de cœur. Ainsi le potentiel ionique ressenti par les électrons de valence peut ainsi être considéré comme écranté par les électrons de cœur. Donc les électrons principaux sont enlevés et le potentiel des ions électroniques de cœur est remplacé par un pseudo potentiel plus faible agissant seulement sur les électrons de valences (13) (14) (15) (16). Ainsi le pseudo potentiel défini à une forme adoucie (Figure 5-2). Par conséquent les effets du potentiel ressentis par les électrons de valence sont donc diminués.



**Figure 5-2 :** Fonction d'onde ( $\Psi_{AE}$ ) et potentiel électronique ( $Z/r$ ) à  $r$ , distance au noyau atomique et la pseudo-fonction d'onde ( $\Psi_{pseudo}$ ) et pseudo-potential ( $V_{pseudo}$ ).

Le pseudo-potential représente donc le potential effectif équivalent à ce que ressentiraient les électrons de valence si l'effet des électrons de cœur essayait de les repousser en dehors de la région de cœur. Le potential de Coulomb attirant les électrons de valence est ainsi écranté par les électrons de cœur et devient alors plus faible et plus régulier du fait de l'homogénéité de la disposition des électrons de cœurs autour des noyaux. Les pseudo-orbitales sont également plus régulières dans cette région. Ainsi les calculs seront plus faciles. À partir d'un rayon critique  $r_c$ , le pseudo-potential est identique au potential de Coulomb (Figure 5-2).

**Les pseudo-potentials durs :** Les pseudos potentials durs sont générés par des calculs *ab-initio*, précis, sur des structures avec des espèces atomiques avec peu d'électrons. Le principe de la méthode de calcul des pseudos potentials durs implique que nous décrivions des cœurs ioniques localisés par des pseudos potentials durs où à norme conservative. L'expression du pseudo-potential dur et sa norme au-delà du rayon critique est identique au potential réel. Les pseudo-potentials durs sont également appelés des pseudo-potentials à norme conservative, car ils sont intrinsèques aux interactions d'un électron avec son environnement électronique proche. Les pseudos potentials durs ont l'avantage d'être transférables à des systèmes différents, car l'énergie de coupure et les temps de calcul sont très élevés. Un exemple de pseudo-potential *ab-initio* à conservation de norme sont ceux de T. Martins (17) et de C. Fiolhais (18).

**Les pseudo-potentials ultra-doux :** En 1990, David Vanderbilt (19) introduit une nouvelle approche avec des pseudo-potentials ultra-doux, US-PP « *Ultrasoft Pseudopotentials* ». Il consiste à diviser les pseudo-orbitales en une première partie régulière et une seconde variant rapidement autour de chaque cœur ionique. Ceci signifie que les pseudo-fonctions d'ondes ne sont pas forcément égales aux fonctions d'ondes réelles au-delà d'un certain rayon de coupure.

**Les pseudo-potentials d'onde :** Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme des pseudos potentials d'ondes, PAW « *Projector Augmented Waves* » (20). Il a défini les principes des nouvelles méthodes sur la base des modèles utilisant les pseudos potentials et les ondes planes linearisées LAPW « *Linear Augmented-Plane Wave* ». Dans la méthode avec les pseudos potentials d'onde (PAW), la fonction d'onde des électrons est décrite en superposant différents termes (voir Equ. (5-17)).

$$|\psi_n\rangle = |\bar{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\bar{\phi}_i\rangle) \langle \bar{p}_i | \bar{\psi}_n \rangle \quad (5-17)$$

Les termes  $|\phi_i\rangle$  représentent les fonctions d'ondes planes, lesquelles sont des solutions de l'équation de Schrödinger. Les termes  $|\bar{\psi}_n\rangle$  sont les contributions « *softs* » des pseudos fonctions d'ondes. Les termes  $|\bar{\phi}_i\rangle$  sont les pseudos fonctions d'ondes sphériques. Les fonctions dites de projections et notées  $P_i$  sont définies tel que :  $\langle \bar{P}_i | \bar{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ . Cette méthode implique que les fonctions d'ondes totales sont décomposées sur des fonctions principalement localisées à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$  et des ondes sphériques à l'extérieur de la sphère. L'énergie totale ainsi que les autres quantités fournies par le calcul sont composées de trois contributions disposant d'onde sphérique et d'une paire d'orbitales atomiques étendues. Les contributions dues aux orbitales atomiques sont attribuées à chaque atome. Ceci implique qu'il n'existe pas de recouvrement entre les orbitales atomiques des différents atomes. Cet effet a pour conséquence de réduire alors l'effort du calcul. Nous signalons que la fonction d'onde des états de cœur dans les pseudos potentiels d'ondes est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\varphi_c\rangle - |\varphi_c^{PS}\rangle \quad (5-18)$$

Dans cette expression  $|\psi_c^{PS}\rangle$ ,  $|\psi_c\rangle$  et  $|\varphi_c^{PS}\rangle$  sont définis dans cet ordre comme la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde de tous les électrons du potentiel de cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur. En principe, la méthode PAW permet de traiter des états semi-cœur comme états de valence fournissant alors de meilleurs résultats que pour la description avec les pseudos potentiels ultra-doux comme dans l'étude du magnétisme des métaux. Néanmoins les pseudos potentiels d'ondes sont généralement moins doux, donc moins précis que les pseudos potentiels ultras-doux.

## 7. Les codes de DFT

Il existe plusieurs codes de calcul DFT de la structure électronique des solides. Nous pouvons citer VASP, CASTEP et ABINIT pour les principaux. Ils sont basés sur les ondes planes et les pseudo-potentiels. Nous avons décidé dans ma thèse d'utiliser principalement le logiciel VASP pour les calculs DFT. VASP « *Vienna Ab-initio Simulation Package* », est basé sur un code académique développé par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner à l'institut de physique théorique de Vienne (21) (22) (23) (24) (25) (26). VASP utilise une formulation théorique de la fonctionnelle de la densité développée par N. D. Mermin dans laquelle la fonction d'échange-corrélation est évaluée à partir des calculs quantiques Monte Carlo de D. M. Ceperley et B. J. Adler. Nous l'avons utilisé afin d'optimiser les géométries des différentes structures des systèmes étudiés, de rechercher leurs stabilités relatives et d'établir les jeux des forces sur chacun des atomes de la maille. Les calculs ont été basés sur des pseudos potentiels ultra-doux et des pseudo-potentiels à ondes propagatives (PAW) construits dans le cadre de d'approximation des énergies d'échange utilisant les deux fonctionnelles principales de la DFT, qui sont LDA et GGA.

Avec VASP, il est possible d'exécuter des simulations de dynamique moléculaire à la base du principe de Born-Oppenheimer, la relaxation de la structure aussi bien que la recherche d'état de transition. Les simulations de dynamique moléculaire avec VASP se font sur quelques centaines d'atomes (< 500) sur une durée de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Ce type de simulation MD exige plusieurs semaines de temps de calcul sur des ordinateurs très performants. Par ailleurs un problème important dans ce type de simulation porte sur la nécessité de garder en mémoire une quantité importante de données.

## III. Conclusion sur la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudo-potentiels sont deux outils de calcul puissant en physique du solide. Ils permettent avec une grande facilité et un temps de calcul très court d'étudier les propriétés physiques. Les approximations de l'énergie d'échange et de corrélation sont importantes dans les calculs DFT. Le choix de la méthode d'approximation sera gouverné par le matériau en lui-même mais aussi par l'objectif de la simulation. Nous avons utilisé cette méthode pour nos travaux numériques des phases complexes. Avec la DFT et les pseudo-potentiels nous avons calculé l'énergie du système à l'état fondamental. Il a été indispensable d'optimiser la structure pour ensuite étudier les vibrations atomiques autour de cette situation d'équilibre. La DFT, des pseudo-potentiels et

VASP ont été utilisées pour optimiser chaque structure étudiée. Par ailleurs les calculs des forces interatomiques ont également été faits avec VASP qui sera combiné au code PHONON (27) pour la dynamique de réseau et notamment construire la matrice dynamique. La DFT souffre de certaines limites, c'est sur ce constat que nous invitons à la suite de ce chapitre avec la dynamique moléculaire et le champ de force.

#### **IV. La méthode classique et la Dynamique Moléculaire**

Dans les systèmes plus conséquents, comme les polymères et les macromolécules (ADN), il est généralement approprié d'utiliser la méthode classique et la Dynamique Moléculaire (MD).

Dans le cadre de la méthode classique, nous utilisons un champ de force. Il s'agit d'un jeu de potentiels et de paramètres permettant de définir l'énergie d'un système. L'expression de ce champ de force en chimie et biologie diffère de celui de la physique. Ce champ de force intègre usuellement des forces de répulsion, de frottement, ainsi que des forces extérieures, telles que la gravité, des forces de confinement *etc.* Les potentiels et paramètres d'un champ de force sont déterminés à partir des résultats expérimentaux et/ou des calculs en mécanique quantique. Un champ de force est construit et utilisé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Ce champ de force existe pour un jeu de paramètres défini en fonction d'un ou plusieurs systèmes étudiés montrant une structure parente. Le choix d'un champ de force est spécifique au système. Il sera adapté aux études et aux propriétés recherchées.

La méthode classique est en amont de la Dynamique Moléculaire. La MD est une méthode à la fois simple et souple. Nous appliquons le principe fondamental de la dynamique à chaque particule (atome) du système. Il faut donc résoudre numériquement les équations de mouvement pour chaque particule. La souplesse de cette méthode est due au fait que le champ de force décrivant les interactions entre les particules peut tenir compte d'un grand nombre d'effets. Avec la méthode classique MD nous pouvons décrire une large gamme dynamique dans des systèmes dont les comportements physiques sont différents. Par ailleurs, il est très intéressant dans ce contexte de faire évoluer le poids de ces différentes interactions pour mettre un effet dominant sur les autres et d'observer les effets produits sur la physique du système.

Dans les simulations de MD, l'échelle de temps des calculs est plus longue, ce qui nécessite des calculs dont le coût par particule est plus faible, mais la prise en compte des mouvements collectifs est possible par les termes de corrélation à longue portée. Pour cela nous traitons les systèmes en décrivant les liaisons chimiques formées par les électrons comme autant de ressorts, donc avec un champ de force. La densité électronique nette autour des atomes est réduite à des charges ponctuelles. La corrélation de la dynamique électronique à longue distance non prise en compte dans la DFT est décrite par les termes d'ordre supérieur dans l'expression du potentiel. Ils sont typiquement proportionnels à  $\vec{r}^2$ , la distance interatomique. Ces termes d'ordre supérieur dans l'expression du potentiel donc de l'énergie impliquent les effets anharmoniques dans les interactions entre les atomes.

##### **1. Les potentiels semi-empiriques pour définir un champ de force**

L'utilisation récente des potentiels semi-empiriques se fonde sur deux constatations. Tout d'abord, il était certain à une certaine époque que nous ne pouvions pas obtenir de manière exacte et par calcul tous les pseudopotentiels. En plus la résolution des calculs sur des structures complexes, impliquant les fonctions d'ondes atomiques, sont parfois impossibles à résoudre sans ressources informatiques importantes. Ensuite, nous pouvons constater qu'un certain nombre d'éléments peuvent être décrits par des potentiels paramétrés tout en fournissant une approximation acceptable des interactions. Cela était vrai notamment pour les métaux "simples" tels que l'aluminium ainsi que les semi-conducteurs. Ainsi nous pouvons définir des potentiels adaptés qui rendent compte des interactions entre les éléments atomiques qui sont présents dans les systèmes complexes.

Les potentiels effectifs : Des potentiels effectifs avec des paramètres bien définis dans leurs expressions sont nécessaires pour conduire à des simulations réalistes. L'approche des potentiels effectifs repose sur le principe que nous pouvons projeter les interactions atomiques sur une série d'interactions effectives définies sur des particules semblables. Cette approche permet de prendre en compte l'ensemble des interactions dans un système à N corps. Ainsi la fonction décrivant le potentiel



d'une particule sera dépendante des positions des autres particules par rapport à cette même particule (voir Equ. (5-19)).

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = \sum_i \phi_i(\vec{R}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{i,j}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) + \frac{1}{6} \sum_{i \neq j \neq k} \phi_{i,j,k}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k) + \quad (5-19)$$

Dans l'équation (5-19), le premier terme correspond à un potentiel externe au système. Le second terme représente l'interaction entre deux particules différentes  $i$  et  $j$ . Le troisième terme permet d'incorporer une troisième particule d'indice  $k$  dans l'interaction à N-corps. L'influence des termes d'ordre supérieur *i.e.* avec des interactions à plus de 4 particules, diminue rapidement. D'ailleurs dans de nombreux cas il n'est pas nécessaire de considérer ces interactions à plusieurs particules. C'est pourquoi, nous utilisons un rayon de coupure noté  $r_c$  tel qu'au-delà de la sphère centrée sur une particule et de rayon  $r_c$ , nous assumons que les potentiels sont faibles donc nous les négligeons.

Les potentiels de paires : Les potentiels de paires permettent une description simple des interactions atomiques dans une structure. Il s'agit de développer les potentiels effectifs sur chaque particule à l'aide des termes de paires dans l'expression des potentiels. Dans ce cas le développement se fera jusqu'au premier ordre. Généralement les potentiels de paires ont un caractère isotropique associé à la définition du modèle des potentiels effectifs. Ainsi la description des potentiels d'interaction peut être réduite à une forme de potentiel plus simple (voir Equ. (5-20)).

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{i,j}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (5-20)$$

Dans beaucoup de systèmes, l'utilisation des potentiels de paires s'avère être un excellent choix. Cependant cette forme de potentiel n'est pas capable de décrire toutes les interactions. C'est le cas dans les matériaux avec trois espèces atomiques. Dans ce type de cas le développement des potentiels d'interactions au troisième ordre sera nécessaire.

## 2. Principe de la dynamique moléculaire

Pour de nombreux matériaux, il est possible de simplifier l'étude de la dynamique, car la connaissance exacte des degrés de liberté électroniques n'est pas nécessaire. Ainsi la simple détermination des positions atomiques est suffisante pour traiter un problème dynamique. Sur la base de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de découpler les degrés de libertés électroniques par rapport aux contributions des ions dans le système. Dans le régime de validité de cette approximation de Born-Oppenheimer, le système composé des ions doit obéir à la mécanique Newtonienne. En cela il est très intéressant d'étudier les trajectoires de ces particules qui composent la structure. À cette fin la dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'un ensemble de particules en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne *i.e.* à simuler la dynamique de ces particules au cours du temps. Dans nos études, ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum d'énergie.

Les simulations de dynamique moléculaire se déroulent suivant trois configurations possibles. Tout d'abord dans un ensemble micro-canonique ( $N, V, E$ ) avec les paramètres tels que le nombre de particules, le volume et l'énergie totale du système restent constants. Souvent il est préférable de maintenir la température constante plutôt que l'énergie, il s'agit alors de simulation que nous supposons dans un ensemble canonique ( $N, V, T$ ). Dans d'autres cas il peut être avantageux de simuler à pression constante plutôt qu'à volume constant, ce sont des simulations dans un ensemble isobare-isotherme tels que les trois paramètres ( $N, P, T$ ) sont constants.

Dans les simulations de MD nous étudions la dynamique des particules. Chaque particule représente un atome pour lequel nous avons défini les coordonnées. Nous considérons une interaction effective entre les différentes particules. Cette description des interactions entre les particules inclut implicitement les contributions électron-électron, des ions avec les électrons et les interactions des ions entre eux. En conséquence le comportement du système atomistique peut en principe être reproduit précisément si le potentiel effectif utilisé est bien adapté à la structure étudiée.

À partir de cette description de la configuration initiale, nous définissons l'expression de l'hamiltonien du système (voir Equ. (5-21)). La forme générale de l'hamiltonien est composée d'un premier terme que nous notons  $T$  auquel est associé l'énergie cinétique des particules (voir Equ. (5-22)). Ce terme cinétique fait intervenir la masse noté  $m_i$  et la quantité de mouvements  $\vec{p}_i$  des particules  $i$ . Le second terme porte sur la contribution de l'énergie potentielle dans l'expression de l'Hamiltonien. Il décrit les interactions entre les particules. Il dépend des coordonnées  $\vec{r}$  des particules et du champ de force que nous avons noté  $s$ .

$$H(\vec{p}, \vec{r}, m, s) = T(\vec{p}, m) + V(\vec{r}, s) \quad (5-21)$$

$$T(\vec{p}, m) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \quad (5-22)$$

Le terme associé à l'énergie potentielle  $V$  est écrit comme la somme des termes selon les coordonnées atomiques simples, des paires et des triplets de particules (voir Equ. (5-23)).

$$V = \sum_i V_1(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (5-23)$$

La notation  $i, j$  et  $k$  dans les indices des sommes indique l'addition sur toutes les possibilités  $i^{\text{ème}}$ ,  $j^{\text{ème}}$  et  $k^{\text{ème}}$  sans prendre en compte la paire ou le triplet deux fois. Ensuite dans cette expression de l'énergie potentielle le premier terme  $V_1$  représente un potentiel externe, comme la gravité ou des conditions de frontières particulières, agissant sur les particules. Il y a le potentiel de paire, que nous avons noté  $V_2$ , lequel dépend en règle générale seulement de la norme de la distance  $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$  entre les particules  $i$  et  $j$ . Puis le terme de triplet, noté  $V_3$ , est pris en compte dans les équations lorsque la puissance informatique fut plus importante et permis de repousser les limites des simulations. Par exemple le terme d'ordre 3 est nécessaire dès lors que nous nous intéressons au calcul des forces directionnelles et interdépendantes. Mais le coût de ce type calcul avec ce terme d'ordre 3 reste encore non négligeable. Enfin les termes à quatre-corps et plus sont la plupart du temps négligés dans les simulations de dynamique moléculaire.

### 3. Les algorithmes de calcul des trajectoires

Nous avons introduit le fait que la dynamique moléculaire permet de résoudre les équations de mouvement des particules. Les approches comme Runge-Kutta, les méthodes d'Euler, aussi bien que les variantes de l'algorithme de Verlet permettent de résoudre les équations de mouvement et de déduire les trajectoires des particules. Les méthodes simples, comme la méthode d'Euler et la méthode d'Euler-Cromer, ne peuvent pas être utilisées parce qu'elles ne conservent pas l'énergie totale du système. La méthode de Runge-Kutta très populaire conserve vraiment l'énergie. Cependant, elle a besoin de beaucoup de fonctions d'évaluations à chaque pas de temps, ce qui n'est pas favorable pour des simulations MD. La plupart des codes de dynamique moléculaire classique utilisent l'algorithme de Verlet également appelée la méthode de "saut de grenouille". La méthode de Verlet utilise la formule à 3 points centrée pour la deuxième dérivée pour discrétiser les équations de mouvement, *i.e.* sur l'accélération et la position, voir les équations (5-24) et (5-25) mais aussi pour la vitesse des particules (voir Equ. (5-26)).

$$\ddot{x}(t) = \frac{x(t+\delta t) + x(t-\delta t) - 2x(t)}{\delta t^2} + O(\delta t^2) \quad (5-24)$$

$$x(t + \delta t) = 2x(t) + x(t - \delta t) + \tau^2 a(x(t)) + O(\delta t^4) \quad (5-25)$$

$$v(t) = \dot{r}(t) = \frac{x(t+\delta t) - x(t-\delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \quad (5-26)$$

Si nous développons encore les équations de Verlet au degré supérieur, nous introduisons des termes dépendant des forces sur les particules (voir Equ. (5-27) et (5-28)).

$$R(t_0 + \delta t) = R_i(t_0) + v_i(t_0)\delta t + \frac{F_i(t_0)}{2M_i}(\delta t)^2 \quad (5-27)$$

$$v(t_0 + \delta t) = v_i(t_0) + \frac{F_i(t_0) + F_i(t_0 + \delta t)}{2M_i} \delta t \quad (5-28)$$

Cet algorithme de Verlet permet de déterminer la position et la vitesse au temps  $t_0 + \delta t$  à partir de la position, la vitesse et du champ de force au temps  $t_0$ . La position  $r(t_0 + \delta t)$  est calculée avec une précision de l'ordre de  $O(\delta t^4)$  et dans ce cas nous disons que l'algorithme est d'ordre 3. L'algorithme de Verlet s'appuie sur la discrétisation des équations de mouvement lesquelles font intervenir les coordonnées des particules que nous avons notées  $r_i(t)$ , leurs vitesses  $v_i(t)$  et les forces  $F_i(t)$  (voir Equ. (5-27) et (5-28)) et cela à chaque pas de temps de la simulation. Les forces sont déduites par les interactions entre les particules que nous décrivons avec un champ de force.

L'algorithme de Verlet est l'un des premiers algorithmes utilisés dans le calcul de la trajectoire des particules (28). Cet algorithme a été utilisé avec succès pour déduire les propriétés thermodynamiques d'un gaz composé d'argon en supposant un potentiel d'interaction de type Lennard-Jones entre les particules de ce gaz. Enfin cette méthode est réversible dans le temps *i.e.* qu'il y a un caractère symétrique des équations notamment des positions des particules  $r_i(t_0 + \delta t)$  et  $r_i(t_0 - \delta t)$  par rapport au temps, cela peut entraîner des erreurs suivant la physique décrite. Avec cet algorithme de Verlet, l'estimation des vitesses contient une erreur de l'ordre de  $\delta t^2$ .

Avec une petite modification, cette méthode peut être développée pour améliorer les performances et aboutir à moins d'erreurs. Pour cela les vitesses ne sont pas définies aux pas de temps  $t_n$ , mais aux pas intermédiaires, aux temps demi-entiers. Le taux d'erreur sur les vitesses et les coordonnées est alors de l'ordre de  $\delta t^3$ . Nous obtenons les équations décrivant la trajectoire des particules en fonction du temps intermédiaire (voir Equ. (5-29) et (5-30)). Ces nouvelles équations sont utilisées dans l'algorithme de saut de Grenouille ou « *LeapFrog* » (29).

$$v\left(n + \frac{1}{2}\right) = v\left(n - \frac{1}{2}\right) + \delta t a(n) \quad (5-29)$$

$$x(n + 1) = x(n) + \delta t v\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (5-30)$$

L'avantage principal de cet algorithme de saut de grenouille est que celui-ci est moins sensible aux erreurs. Ceci est important si le pas de temps défini dans les simulations MD devient petit de l'ordre de la femtoseconde. L'algorithme de Verlet est la méthode de choix pour exécuter des simulations de dynamique moléculaire. En plus l'algorithme de saut de Grenouille sollicite moins de mémoire sur la machine de calcul.

#### 4. Les Codes de dynamique moléculaire classique

Dans le principe, avec la dynamique moléculaire classique, nous décrivons le mouvement des particules en utilisant la mécanique classique. Il existe de nombreux codes de calculs pour la dynamique moléculaire classique. Nous pouvons citer par exemple CHARMM, AMBER, GROMACS, NAMD et LAMMPS. Ces codes sont au départ conçus principalement pour décrire la dynamique des molécules biologiques. CHARMM et AMBER sont des codes assez classiques. GROMACS, NAMD ont été développés plus récemment. Nous allons nous intéresser essentiellement au code LAMMPS dont l'acronyme signifie « *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* » (30). Il a été utilisé dans ma thèse pour simuler la dynamique moléculaire classique.

Le code LAMMPS intègre les équations de mouvement de Newton pour les ensembles de particules qui interagissent via des forces à courtes ou longues portées avec une variété de conditions initiales et de frontière. Pour les simulations de dynamique moléculaire avec le code LAMMPS, il faut au départ donner comme fichier d'entrée. Dans ce fichier, il y a une liste des coordonnées initiales des atomes, le type d'atome considéré dans la structure et des informations sur la topologie structurale assignée à tous les atomes. Ensuite nous introduisons les coefficients du champ de force.

Les conditions de périodicité ont été utilisées pour décrire les conditions aux frontières de la boîte de la simulation. Une conséquence pratique des conditions périodiques aux frontières implique qu'une particule qui sort d'une boîte de simulation par un bord doit immédiatement rentrer dans la boîte de simulation mais par le bord opposé. Donc les particules se trouvant près des frontières de la boîte interagissent avec les particules qui sont placées près de la frontière opposée et ceci pour la même boîte. Ce type de conditions de frontière impose une contrainte majeure notamment sur la taille de la boîte et sur la sphère d'interaction de chaque particule. En cela il faut que le rayon de coupure utilisé pour un champ de force ne soit pas trop grand non plus. Si ce rayon de coupure est trop grand alors une particule peut interagir avec elle-même. Dans nos simulations nous avons veillé à ce que la taille des boîtes soit toujours supérieure au rayon de coupure défini dans les champs de potentiels.

Un second problème lié à ces conditions périodiques aux frontières apparaît lorsque nous étudions les effets de corrélations. Dans de tels cas, nous devons nous assurer que les effets de corrélation ne soient pas trop amortis et que des interactions parasites ne soient pas créées. En conséquence les longueurs de corrélations ne doivent pas être plus importantes que les dimensions des boîtes de la simulation.

## V. Comparaison des méthodes de simulations atomiques

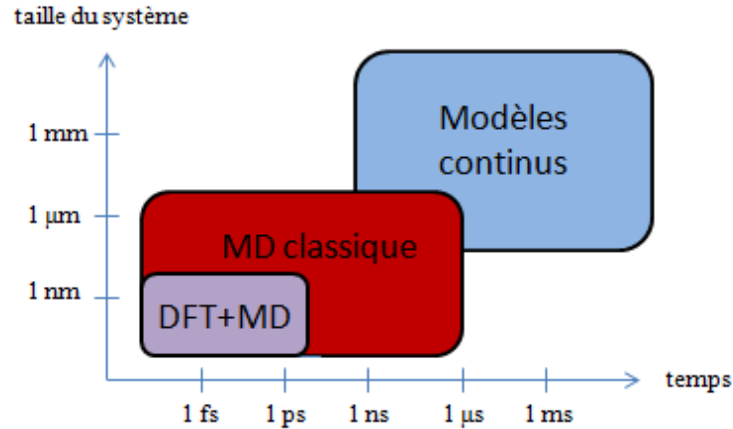
Nous avons introduit les méthodes employées, comme la dynamique de réseau harmonique et la dynamique moléculaire. Ces méthodes reposent sur des hypothèses différentes dont les objectifs attendus doivent être différents. La dynamique de réseau avec l'approche harmonique utilisé dans la DFT permet de rendre compte des fréquences des modes de vibrations pour donner les courbes de dispersion et la densité des états de vibrations. Cette méthode permet de rendre compte de la pertinence du modèle atomique par rapport aux données expérimentales.

Pour approfondir les calculs notamment sur les modes de phonons et comprendre les propriétés de transport, il est nécessaire de prendre en considération les termes anharmoniques. Pour cela la MD est un outil très performant tant que nous pouvons associer un champ de force. Avec la MD nous pouvons aussi calculer la dispersion des modes. La comparaison avec la dynamique de réseau harmonique permet de valider le champ de force. Ensuite nous pouvons exploiter les informations supplémentaires auxquelles nous accédons avec la MD comme les couplages des modes de vibrations mais également les largeurs des modes de vibrations. Nous voulons à présent résumer les hypothèses faites dans les simulations atomiques dans ces deux méthodes. Nous avons répertorié les différences dans le tableau ci-dessous :

Dynamique de réseau harmonique	Dynamique moléculaire
T = 0 K (optimisation de la structure)	T < 80 K
Modes normaux / phonons	Trajectoire des atomes
Super-maille (~10 Å) Ou < 800 atomes	Super-boîte (~ Å à 1 µm) Ou 10 <sup>6</sup> atomes
Effets quantiques	Approximation classique
Calcul $S(\vec{Q}, \omega) \forall$ point $\vec{Q}$	Calcul $S(\vec{Q}, \omega) \forall$ point $\vec{Q}$ commensurable avec la taille de la super-boîte

**Tableau 5-1 :** Comparaison des hypothèses dans les simulations atomiques avec la méthode de dynamique de réseau harmonique et la dynamique moléculaire. Ce tableau montre que la dynamique moléculaire permet de simuler des systèmes très grands (beaucoup d'atomes) ce qui est nécessaire pour étudier les systèmes complexes et certaines propriétés comme la conductivité thermique de réseau. Nous voyons aussi les limites de l'approche harmonique.

Dans la suite nous pouvons faire une seconde comparaison entre la dynamique moléculaire classique et ab-initio. Dans les deux cas nous calculons la trajectoire des particules, mais les hypothèses notamment sur la définition des interactions via les potentiels sont différentes. Sur la dynamique des particules il demeure deux différences majeures. D'une part le temps de la simulation et d'autre part la longueur de la boîte simulée. Il s'agit de deux paramètres importants. Les calculs de MD classiques peuvent excéder par au moins deux ordres de grandeur ce qui est possible avec les simulations MD ab-initio. Nous représentons les domaines dans l'espace et le temps de ces méthodes de dynamique moléculaire (Figure 5-3). Les simulations DFT se limitent aux petits phénomènes inférieurs à quelques ps et nm. Par contre la MD classique permet d'explorer plusieurs ordres de grandeurs notamment en temps jusqu'à 1  $\mu$ s.



*Figure 5-3 : Graphe comparant dans l'espace et le temps, les simulations numériques, Nous avons les méthodes quantiques (DFT et MD), la MD classique avec le champ de force et les modèles continus ou mésoscopiques. Nous voyons que chaque méthode doit être utilisée pour étudier la dynamique par rapport à l'échelle de temps de cette dynamique et aussi de la taille du système.*

Malgré ces différences, une simulation de dynamique moléculaire doit rendre compte de la physique du système. Il est évident que les échelles de temps les plus courtes interviennent pour des particules dont la fréquence est la plus rapide. Pour cela il est nécessaire que ces mouvements soient décrits avec suffisamment de précision par l'algorithme d'intégration. Donc il faut que le pas de temps soit bien inférieur à ces échelles de temps. Or la fréquence la plus rapide est normalement  $\omega_N$  qui est la fréquence d'oscillation d'une onde courte. Cette fréquence est proportionnelle à la fréquence de Debye  $\omega_D$  qui est plus facile à estimer. Il conviendrait donc de prendre l'échelle de temps  $\Delta t \approx \varepsilon/\omega_D$ , où  $\varepsilon$  est une constante qui dépend de l'algorithme d'intégration. Souvent la valeur de  $\varepsilon \approx 0.01$  est efficace. Pour la dynamique moléculaire, nous avons travaillé avec des simulations dont les pas de temps sont de l'ordre de 1 à 2 femtosecondes pour être parfaitement en adéquation avec la condition sur  $\Delta t \approx \varepsilon/\omega_D = 0.001/(5,9 \times 10^{12}) = 1,6 \times 10^{15}$  secondes soit 1.6 fs.

Dans les simulations de dynamique moléculaire, il y a également le temps total de la simulation qui est très important. Dans la MD classique, il nous est permis de programmer des simulations sur des échelles de temps très longues comme la milliseconde. Nous savons qu'il y a un rapport d'échelle très important entre le pas de temps et le temps globale de la simulation MD. Mais le choix de ce temps total de la simulation peut heureusement être libellé à des processus dynamique dans la physique du système étudié. Dans notre cas il va s'agir de la propagation des modes de vibrations avec des fréquences d'oscillation faible donc une dynamique temporelle très longue. De plus le choix de ce temps, peut si l'effet est avéré, être corrélé aux effets d'amortissement des modes de vibrations notamment si les processus anharmoniques sont pris en compte. Ainsi nous pouvons limiter le temps total nécessaire à la simulation. Pour les calculs de dynamique atomique, nous avons souvent besoin de calculer des fonctions de corrélation. Ces fonctions sont ensuite moyennées. Ainsi la vérification de la convergence de ces fonctions peut être une indication sur le temps totale pour obtenir un calcul précis.

Un autre aspect très important dans les simulations de MD concerne la taille de la boîte de la simulation contenant les particules et définissant le système totale. Les simulations ab-initio peuvent typiquement traiter jusqu'à 800 atomes sur des durées courtes comme la picoseconde. En revanche les calculs de dynamique moléculaire classique peuvent être utilisés pour étudier des milliers d'atomes sur quelques microsecondes. Le compromis pour les systèmes importants et les durées plus longues est à mettre en compétition avec la précision des simulations et les processus physiques étudiés. Sur ce point le scientifique reste le maître de la cohérence de ces paramètres de la simulation.

## **VI. Conclusion**

Avec la DFT et les pseudo-potentiels nous avons calculé l'énergie du système à l'état fondamentale. L'utilisation de la DFT, des pseudo-potentiels et de VASP ont été utilisés pour optimiser chaque structure étudiée. En plus les calculs des forces interatomiques ont également été faits avec VASP qui sera combiné au code PHONON (27) pour construire la matrice dynamique. Avec ces deux codes nous étudierons la dynamique de réseau dans l'approximation harmonique.

La méthode classique à l'aide de champ de force est intéressante en complément de la dynamique de réseau avec la DFT. Ainsi il est possible d'étudier des systèmes plus grands (ordonné ou désordonné) et des dynamiques plus longues en temps. Pour obtenir une simulation de dynamique moléculaire cohérente, les paramètres comme le pas de temps et la durée de la simulation doivent être définis en fonction des objectifs.

Nous verrons dans les chapitres (7) et (8) qu'à partir de la trajectoire d'une simulation de dynamique moléculaire, il est possible de calculer les observables expérimentales décrivant la diffusion inélastique des neutrons, via le package nMoldyn (35). Ces analyses permettent d'exploiter les avantages de la dynamique moléculaire comme la température et les effets anharmoniques.

Pour terminer, la dynamique de réseau avec la DFT et la dynamique moléculaire ont été des outils précieux dans nos simulations pour étudier la dynamique de réseau et pour comprendre les mesures expérimentales dans les alliages complexes. La dynamique moléculaire classique avec le code LAMMPS a été étendue pour le calcul de la conductivité thermique. Il s'agit d'une approche que nous avons développée en exploitant la dynamique moléculaire et des champs de forces sur une série de système.

## VII. Bibliographie

1. **L. H. Thomas.** *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1927, 23, p. 542.
2. **E. Fermi.** A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Z. Phys.* 1928, Vol. 48, 9, pp. 73-79.
3. **W. Kohn, L. J. Sham.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* . 1965, 140(4A), pp. 11-33.
4. **P. Hohenberg, W. Kohn, LJ Sham.** *Phys. Rev.* 1965, 140, pp. 1133-1138.
5. **J. C. Slater.** A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review.* 1951, Vol. 81(3), p. 385-391.
6. **Slater, J.P.** *the Self-Consistent field for molecules and Solids.* s.l. : McGraw-Hil, 1974.
7. **V. L. Moruzzi, J. F Janak, A. R. Williams.** *Calculated electronic properties of metals.* s.l. : Pergamon Press, 1978.
8. **A. Zunger, A. J. Freeman.** Ground-and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. *Physical Review B.* 1977, Vol. 16(6) , pp. 2901-2927.
9. **I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura.** Crucial role of the lattice distortion in the magnetism of LaMnO<sub>3</sub> . *Physical review letters.* 1996, 76(25) , pp. 4825-4828.
10. **K. Burke, J. P. Perdew, M. Ernzerhof.** Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging . *The Journal of chemical physics.* 1998, 109(10) , pp. 3760-3771.
11. **J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang.** Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system . *Physical Review B.* 1996, 54(23) , pp. 16533-16339.
12. **Hoffmann, R.** How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition in English.* 1987, Vol. 26(9) , pp. 846-878.
13. **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin.** *Physique des solides.* s.l. : EDP Sciences, 2002.
14. **Kaxiras, E.** *Atomic and electronic structure of solids.* s.l. : Cambridge University Press, 2003.
15. **Kohanoff, J.** *Electronic structure calculations* . s.l. : Cambridge University Press, 2006.
16. **Martin, R. M.** *Electronic structure: basic theory and practical methods.* s.l. : Cambridge University Press, 2004.
17. **N. Troullier, J. L. Martins.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B.* 1991, Vol. 43(3), pp. 1993-2006.
18. **C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques.** *A Primer in Density-Functional Theory : Lecture notes in Physics chapitre 1 et 6.* s.l. : Springer, Berlin, 2003.
19. **D. Vanderbilt.** Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B.* 1990, 41(11), pp. 78-92.
20. **P. E. Blöchl.** Projector augmented-wave method. *Physical Review B.* 1994, Vol. 50(24), p. 17953.
21. **A. I. Hawari, I. I. Al-Qasir, V. H. Gillette, B. W. Wehring, T. Zhou.** Ab initio generation of thermal neutron scattering cross sections. *In Proc. Int. Conf. PHYSOR.* 2004, pp. 25-29.
22. <http://www.vasp.at/>. [En ligne]
23. **G. Kresse, J. Hafner.** Ab initio molecular dynamics for liquid metals . *Phys. Rev. B.* 1993, 47, pp. 558–561.

24. **G. Kresse, J. Furthmüller**. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*. 1996, 6, pp. 15–50.
25. **G. Kresse, J. Furthmüller**. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane wave basis set. *Phys. Rev. B*. 1996, Vol. 54, pp. 11169–11186.
26. **J. Hafner**. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*. 2008, 29, pp. 2044–2078.
27. **K. Parlinski**. <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/Public/phrefer.html>. *Software phonon, version 4.28*. [Online] 2005.
28. **Verlet, L.** Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*. 1967, 159(1), pp. 98-103.
29. **W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen Angew.** Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry . *Chem. Int. Engl.* 1990, 29, pp. 992-1023.
30. <http://lammps.sandia.gov/>. [Online]
31. **G. Galli, M. Parrinello**. In *Computer Simulations in Materials Science* . s.l. : eds. M. Meyer and V. Pontikis (Kluwer, Dordrecht), 1991.
32. **M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos**. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*. 1992, 64(4), pp. 10-45.
33. **M. E. Tuckerman, P. J. Ungar, T. von Rosenvinge, M. L. Klein**. Ab initio molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100(31) , pp. 12878-12887.
34. **M. Parrinello**. From silicon to RNA: The coming of age of ab initio molecular dynamics. *Solid state communications*. 1997, 102(2) , pp. 107-120.
35. <https://www.ill.eu/de/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/nmoldyn/> [Online]
36. **G. Kresse, J. Joubert**. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*. 1999, 59, pp. 1758-1775.



## 6. Chapitre

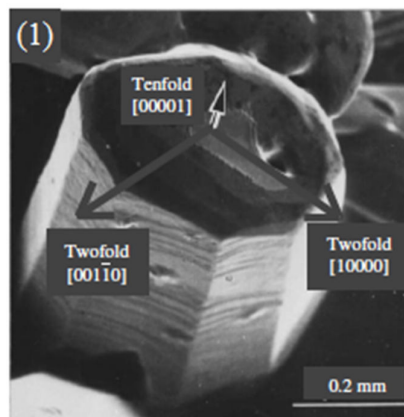
### La phase décagonale AlNiCo et les approximants

#### I. Introduction

Les phases décagonales sont intéressantes pour les études dynamiques puisqu'elles présentent des arrangements atomiques périodiques et quasipériodiques. Elles sont périodiques le long d'un axe de haute symétrie (d'ordre 5) et quasipériodique dans le plan orthogonal à cette même direction. Cette caractéristique structurale permet une comparaison directe, sur le même échantillon, des propriétés dynamiques en fonction de la périodicité ou de la quasipériodicité. Bien que la phase décagonale soit fréquemment présentée comme une structure de couche atomique quasipériodique, c'est aussi une structure compacte avec des clusters atomiques.

Dans la figure de droite, nous montrons un monocristal de la phase décagonale notée d-AlNiCo avec les facettes et les axes de symétries (Figure 6-1). Ici la croissance de l'échantillon est suivant l'axe 10 « *Tenfold* ». Les axes de haute symétrie de cette phase sont un axe 10 qui est unique. Il y a aussi deux ensembles non équivalents d'axes 2, qui sont perpendiculaires à l'axe 10. Il a été observé que la surface parallèle aux facettes du décagone est plus stable que les facettes perpendiculaires aux axes 2 (1). L'ordre atomique le long de l'axe 10 est périodique. Les plans perpendiculaires à cette direction [00001] sont des plans qui présentent des arrangements atomiques quasicristallins.

Figure 6-1 : Monocristal de la phase décagonale d-AlNiCo avec les axes de symétrie (1).



La phase décagonale, d-AlNiCo, admet les caractéristiques des structures quasicristallines sur une large gamme de compositions et de températures (2). Toutes ces phases ont des plans quasipériodiques empilés le long de l'axe d'ordre 10 avec une distance entre ces plans de l'ordre de 2 Å (3). La phase quasicristalline de composition  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$  a une période de 4.08 Å le long de l'axe périodique (3) (4). La double périodicité est attribuée à un léger empilement alternatif de plan dit « *up* » et « *down* », qui sont la conséquence d'une relaxation de quelques atomes sur chaque plan quasicristallin. Ainsi l'arrangement des plans atomiques est suivant la séquence : *flat, up, flat, down, flat, up, ...* (5). La dénomination « *flat* » implique que les atomes sont dans un plan horizontal plat. Nous ferons dans la suite le lien avec les empilements dans les approximants de cette phase décagonale. De plus, la structure de ce composé semble parfaitement structurée. Elle est stable jusqu'aux températures de 1000 K à 1200 K. La structure atomique diffère en détail d'une phase décagonale à une autre. La structure de ces phases décagonales AlNiCo est aussi décrite avec des clusters de diamètre 20 Å (3) (4).

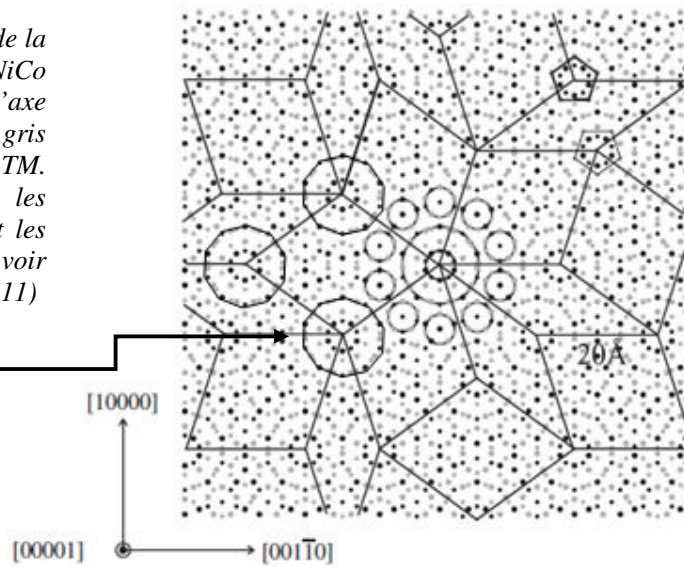
Nous présentons dans la figure (6-2) la structure atomique avec les clusters dans la phase décagonale d-AlNiCo proposée par A. Yamamoto et *al.* (4). La structure est projetée perpendiculairement à l'axe d'ordre 10. Les clusters dans chaque plan perpendiculaire à cet axe périodique ont une symétrie pentagonale (voir la flèche sur la figure 6-2). La succession des petits pentagones centrés sur un atome Al donne la symétrie d'ordre 10. Les superstructures sont caractérisées par un pavage rhombique de Penrose, tandis que la phase décagonale riche en Co et Ni montre un pavage de pentagone. Dans ces phases d-AlNiCo la distribution des atomes est différente dans les clusters d'une phase à une autre. Il y a différents modèles proposés dans la littérature pour décrire cette phase décagonale (3) (4) (6). Ces modèles sont associés à une composition atomique particulière des éléments Al, Ni et Co. La structure des plans atomiques que nous avons introduits précédemment est toujours vérifiée dans ces modèles. Nous énumérons dans le tableau ci-dessous les principales phases présentées dans la littérature sur la phase décagonale AlNiCo.

Phase	Références	Année
$\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$	A. Yamamoto et al. (7)	1900
$\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$	W. Steurer et al. (3)	1993
$\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$	H. Takakura et al. (8)	2001
$\text{Al}_{70.6}\text{Co}_{6.7}\text{Ni}_{22.7}$	M. Mihalkovic et al. (9)	2004
$\text{Al}_{72}\text{Co}_{12.4}\text{Ni}_{5.6}$	P. Kuczera et al. (10)	2010

Tableau 6-1 : Liste des différentes phases décagonales AlNiCo présentées dans la littérature.

Figure 6-2 : Structure atomique de la phase quasicristalline d-AlNiCo projetée perpendiculairement à l'axe 10 (4). Les points noirs et gris dénotent les transitions métal Al-TM. Les larges points représentent les atomes dans la couche  $z = 0$  et les petits points pour  $z = c/2$ , voir référence de H. R. Sharma et al. (11)

Cluster projeté  
avec la symétrie 10



Les efforts pour modéliser les quasicristaux se sont rapportés à la mise en évidence du pavage et des tuiles pour décrire le réseau atomique. Les sommets des tuiles peuvent être assignés à des niveaux dans l'espace et de la position des surfaces atomiques dans l'espace perpendiculaire.

Le modèle avec un pavage HBS est le plus pertinent pour décrire la structure des phases décagonales comme d-AlNiCo. Le pavage (HBS) révèle des formes géométriques représentant des étoiles, des hexagones et des bateaux (Figure 6-3). En 2007, Sejoon Lim, Marek Mihalkovic et Christopher L. Henley (12) ont proposé d'utiliser le pavage HBS avec les règles de « Matching » sur la phase d-AlNiCo. L'arrangement de ces tuiles représentant « Star, Boat et Hexagon » doit satisfaire la règle de sélection que nous avons indiquée par les simples et doubles flèches sur la figure (Figure 6-3).

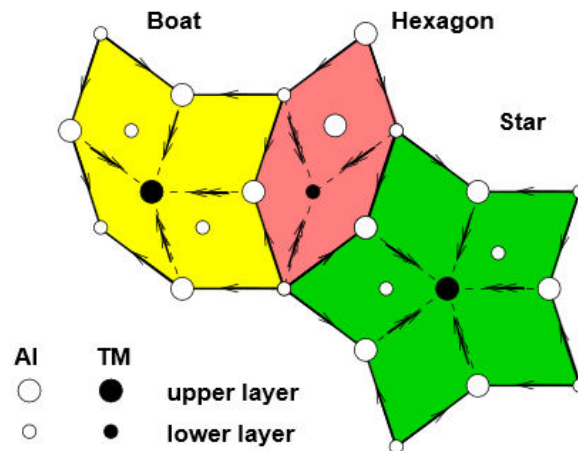


Figure 6-3 : Pavage HBS et règles de matching (12). Il s'agit de l'arrangement entre le bateau, l'hexagone et l'étoile repéré dans la phase quasicristalline.

C'est dans la publication de H. Takakura et *al.* (8) que la représentation avec un pavage HBS sur la phase décagonale est la plus représentative. Leur structure du quasicristal  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$  a le groupe d'espace  $\text{P}10_5/\text{mmc}$ . La structure a été déterminée sur la base d'un ensemble de données de diffraction des rayons X sur un échantillon monocristallin. La structure modèle est basée sur un groupe ayant la symétrie inférieure à la symétrie décagonale avec 103 paramètres, ce qui donne un facteur résiduelle  $R = 0.063$ . Ce facteur résiduel reporte la cohérence du modèle cristallographique avec les données de diffraction en comparant les facteurs de structure pour les 449 réflexions. La structure est bien décrite par les formes géométriques comme l'hexagone, le bateau et l'étoile du pavage HBS avec une longueur pour les arêtes de ces formes géométriques de 6.36 Å (Figure 6-4). Ce pavage HBS est en accord avec les images de microscopie électronique haute résolution présentées dans l'article de K. Hiraga, F. J. Lincoln, W. Sun (13). Les modèles de Yamamoto et Weber (4) et puis de H. Takakura et *al.* (8) reproduisent aussi les clusters de 20 Å.

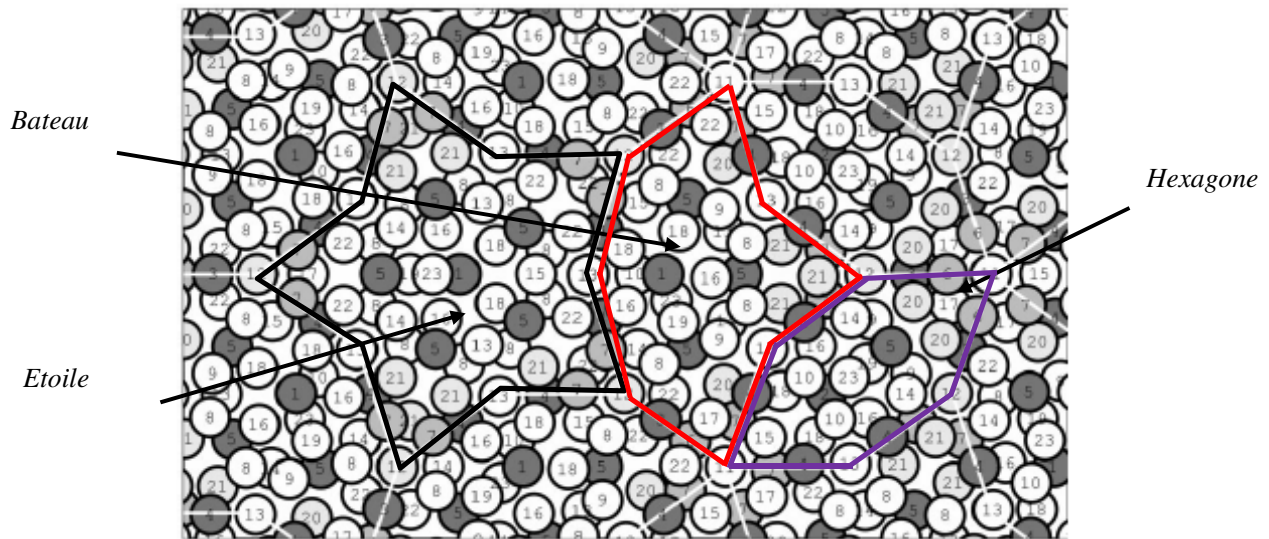


Figure 6-4 : Projection de la structure de la phase décagonale  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$  perpendiculaire à l'axe  $c$  (8). Les cercles foncés et gris indiquent les concentrations des métaux de transitions assignés dans le petit domaine. Les lignes blanches indiquent le pavage HBS avec des arêtes de 6.36 Å.

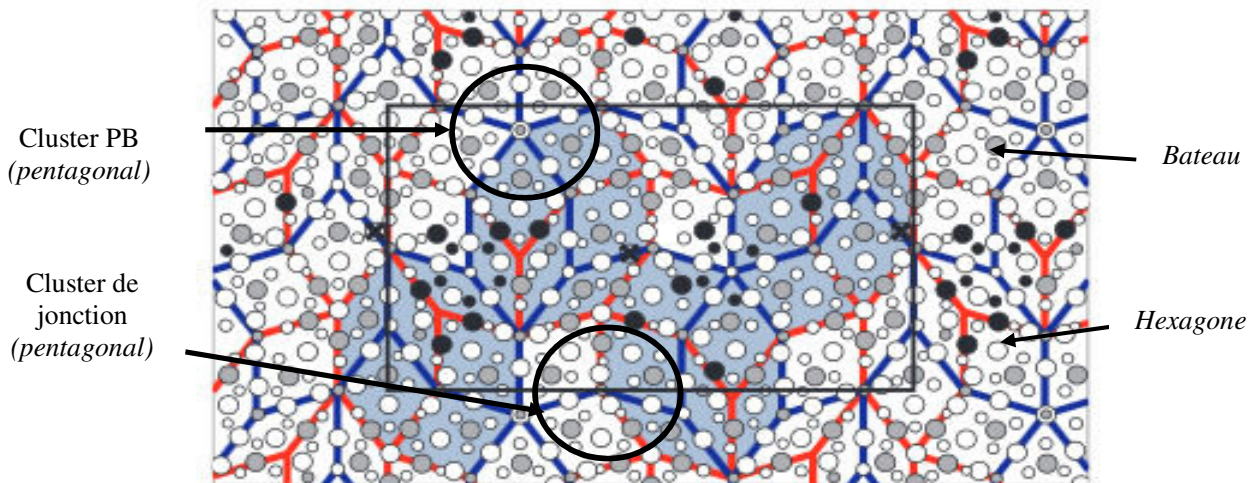


Figure 6-5 : Réalisation optimale de la phase W-AlCoNi. Nous montrons seulement un plan à 4 Å composé d'une double couche atomique. Le diagramme montre que des tuiles HBS rouges et bleues décrivent l'ensemble du pavage rhomboédrique binaire. Les régions colorées en bleu sont les géométries dans lesquelles il y a une inversion de position entre deux atomes d'une couche adjacente à l'autre (14).

Dans la décoration avec des tuiles du pavage HBS, les motifs atomiques doivent nécessairement remplir l'espace selon des règles décrites dans la figure (6-3). De ce point de vue, la structure raffinée de la phase W-AlCoNi fournit un aperçu unique dans le détail de la structure quasicristalline. Car il est possible de résoudre la structure de cet approximant au moyen de la cristallographie classique, d'une part le ratio de désordre apparent est faible et d'autre part les calculs DFT sont encore possibles. Récemment, M. Krajci et *al.* (15) ont proposé un modèle dérivé de l'approximant W-AlNiCo et des calculs ab-initio pour reproduire les caractéristiques de la phase décagonale. La comparaison entre le pavage dans la phase décagonale et l'approximant W-AlNiCo sont étroitement liés, référence aux figures (6-4) et (6-5). L'application du pavage HBS et des règles de matching sur la disposition des formes géométriques (bateaux, étoiles et hexagones) sont appliqués pour les deux structures. Et les géométries pentagonales et leur imbrication en colonne dans les phases décagonales sont aussi représentées dans la phase W-AlCoNi. Le lien sur l'empilement avec les colonnes décagonales et pentagonales est clairement donné en exemple dans la structure de W-AlCoNi. Et ceci est une caractéristique structurale des phases décagonales AlNiCo.

Expérimentalement, la structure de la phase W-AlCoNi est une structure monoclinique avec 534 sites atomiques par maille unitaire. Les paramètres de la maille monoclinique sont  $a = 39.67 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.39 \text{ \AA}$  et un angle  $\beta = 90,5^\circ$ . Cette phase a été identifiée comme un approximant de la phase quasicristalline d-AlNiCo. La symétrie est donnée par le groupe d'espace Cm. En tout il y a 131 orbitales Al-Al, 11 orbitales « *mixed occupancy* » Al-TM et 57 orbitales TM-TM. Sur les sites il y a un élément chimique qui a été rapporté avec un taux d'occupation de 0.5 sur deux sites cristallographiques. La composition expérimentalement rapportée est  $\text{Al}_{71.8}\text{Co}_{21.1}\text{Ni}_{7.1}$ .

Le modèle pour la phase W-AlCoNi (Figure 6-5) peut être interprété comme un empilement des tuiles du pavage HBS. La périodicité de  $8 \text{ \AA}$  est réalisée par l'introduction d'un flip des atomes entre les doubles couches adjacentes. Ce modèle de structure fait le lien entre les modèles des approximants avec les clusters PB des binaires Al-Co (Figure 6-5) et le modèle sur la phase quasicristalline, décoré avec le pavage HBS (Figure 6-4). Ces clusters PB jouent un rôle important dans la description de l'arrangement atomique local. Le groupe atomique décagonal à 11 atomes consiste en une imbrication des deux anneaux pentagonaux atomiques tournés de  $36^\circ$  l'un de l'autre. Un pentagone contient seulement des couples atomiques Al-Al, tandis que l'autre couche contient des couples de métaux de transitions Al-TM (TM = Co ou Ni). Le pentagone contenant les groupes Al-TM est centré sur un atome Al unique. Parce qu'il consiste en deux couches séparées par  $2 \text{ \AA}$ , cela implique l'empilement avec une périodicité de  $4 \text{ \AA}$ . De même, le cluster PB est centré sur un atome Al dans la couche atomique « *flat* », entouré par un pentagone avec des couples atomiques Al-TM. Ce pentagone Al-TM a des côtés de  $4 \text{ \AA}$  à sa circonférence. La hauteur du cluster PB est de  $4 \text{ \AA}$ . Il est empilé avec une périodicité de  $8 \text{ \AA}$  en insérant une couche de jonction, laquelle contient deux ou trois atomes Al. Nous retrouvons la représentation du cluster PB dans d'autres approximants comme o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> et la phase Y-AlNiCo. Nous ferons le lien dans la suite entre l'approximant de la phase W-AlCoNi et l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

## II. Études sur la phase quasicristalline d-AlNiCo

La structure de la phase d-AlNiCo a été largement étudiée expérimentalement par la diffraction des rayons X (5) (8) et par la microscopie électronique (16). Ci-dessous, nous présentons les spectres de diffraction de la phase décagonale d-AlNiCo obtenus par la microscopie électronique en transmission. Il est très intéressant de remarquer les symétries de ces spectres de diffraction. Le premier sur la gauche montre une symétrie d'ordre 10, ce qui est interdit dans les cristaux classiques. Il s'agit de la diffraction des plans perpendiculaires à l'axe d'ordre 10. Ces plans présentent des arrangements atomiques quasipériodiques. La figure ci-dessous de droite, montre la diffraction des plans qui présentent un arrangement périodique et quasipériodique. Nous rappelons que ces deux représentations dans l'espace réciproque révèlent la complexité de l'arrangement atomique dans la structure décagonale. Les spectres de diffraction des approximants montrent également cette symétrie d'ordre 5. En plus l'arrangement est sensiblement différent dans la direction qui porte la périodicité des empilements atomiques que dans les autres directions, ce qui est visible dans les spectres de diffractions.



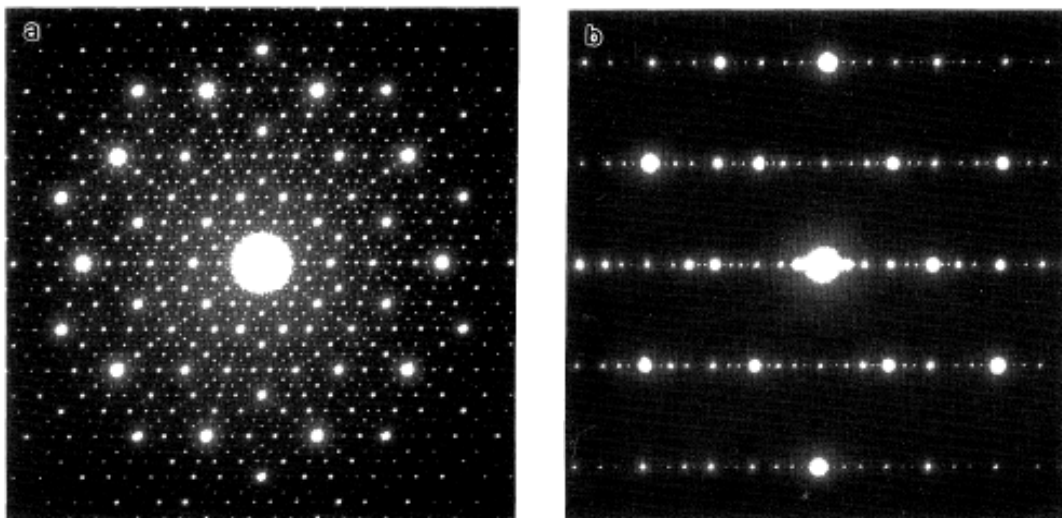


Figure 6-6 : Images de diffraction de la phase d-AlNiCo (13), a) le faisceau d'électrons incident est parallèle à l'axe 10 et b) le faisceau d'électrons incident est perpendiculaire à l'axe 10. Nous retrouvons bien un spectre discret et cette symétrie 10 illustrant l'ordre à longue distance en référence au chapitre 1.

Les propriétés physiques rapportées à la phase décagonale sont également intéressantes. La surface perpendiculaire à l'axe 10 dans la phase décagonale a largement été étudiée du fait de sa symétrie unique. Les directions perpendiculaires, axe 2, aux surfaces ont aussi été étudiées parce que ces surfaces comprennent des arrangements atomiques tant périodiques que quasipériodiques, fournissant ainsi une occasion d'étudier l'influence de l'ordre atomique sur des propriétés physiques. Les études de ces surfaces ont notamment porté sur la friction (17).

En lien avec nos investigations nous mentionnons les études sur la dynamique de réseau de la phase décagonale d-AlNiCo qui ont été menées avec la technique de diffusion inélastique des neutrons par F. Dugain et *al.* (18). Les GVDOS de la phase décagonale  $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{13.5}\text{Ni}_{15}$  ont été mesurées à 300 K et à 1100 K. La GVDOS consiste en deux bandes. La première est dominante aux basses fréquences avec un maximum à une énergie de 23 meV à 300 K et une bande supérieure dont la distribution des états de vibration s'étend jusqu'à 60 meV. En augmentant la température de 300 K à 1100 K, nous observons un décalage de l'intensité de la bande supérieure à la bande inférieure. En plus le maximum de cette bande inférieure change presque de 10%, *i.e.* passant de 23 meV (300 K) à 21.2 meV (1100 K).

Des mesures de diffusion inélastiques sur monocristal ont été faites par F. Dugain et *al.* (19). Ils ont utilisé un spectromètre TAS à neutrons froids pour mesurer les excitations dans la phase d-AlNiCo. Les phonons montrent une petite anisotropie entre les directions périodique et quasipériodiques, même pour de grandes valeurs de  $q$ . Pour des modes longitudinaux, ils ont mesuré le signal jusqu'au point  $q = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$  dans la direction périodique tandis que dans la direction quasipériodique le signal est mélangé pour  $q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . La longueur de diffusion correspondante de la propagation de ces excitations est comparable avec le diamètre des colonnes de clusters qui définissent l'arrangement dans la structure décagonale. Les modes transverses acoustiques restent limités par la résolution instrumentale pour  $q < 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ . Un élargissement pour les excitations transverses se propageant dans la direction périodique a été observé. Par contre les modes transverses se propageant dans la direction quasipériodique montrent un effet dit de « *resonance splitting* » *i.e.* à un décalage de l'excitation vibrationnelle. Dans cet article, les auteurs suggèrent que cet effet est lié au désordre dans la structure. Ces mesures sur la densité des états des phonons et des spectres de phonons sont une référence sur la phase décagonale. Par ailleurs ces premières comparaisons de la phase d-AlNiCo et les simulations ont permis de valider les modèles atomiques et numériques (20). Des prédictions structurales peuvent être aussi faites sur les calculs d'énergie du cristal (21).

Expérimentalement une certaine anisotropie a été observée dans les propriétés électroniques, optique et de transport de la chaleur dans la phase décagonale d-AlNiCo (22) (23) (24). La propagation des phonons associés à la conductivité thermique est plus faible dans les plans quasipériodiques et sa dépendance en température est manifestement anisotrope. Il y a un maximum sur la conductivité thermique le long de la direction périodique comme pour les cristaux et un plateau pour les directions quasipériodiques en accord avec le concept généralisé d'Umklapp (24). En résumé les deux articles de F. Dugain seront des références pour nos travaux sur la dynamique de réseau dans les approximants. Car nous étudierons la propagation des phonons dans les directions pseudopériodiques et pseudo-quasipériodiques mais également l'effet du désordre dans la structure avec les calculs. À terme nous donnerons le lien entre la propagation des phonons et la structure dans les approximants.

### III. Les approximants de la phase décagonale d-AlNiCo

À présent, nous nous intéressons aux approximants de cette phase décagonale d-AlNiCo, notamment les composés que nous avons étudiés dans ma thèse. Le premier approximant est l'alliage binaire  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  (25) (26). Et le second est la phase Y-AlNiCo (27). Ces composés font partie de la famille des CMAs et plus particulièrement à la classe  $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ .

#### 1. L'approximant o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$

Le modèle structural de la phase orthorhombique notée o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  a été affiné pour la première fois en 1994 par Y. Grin et *al.* (28). Les paramètres de la maille primitive orthorhombique sont  $a = 8.158 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.342 \text{ \AA}$  et  $c = 14.452 \text{ \AA}$ . Il y a 102 atomes dans la maille unitaire. Le groupe d'espace est  $\text{Pmn}2_1$  et le symbole de Pearson est oP102. La structure de cet approximant correspond à un d'empilement de quatre plans « pseudo-quasipériodiques » le long de l'axe [100], avec un premier type de plan en  $x=0$  et  $x=1/2$  et aussi un autre plan différent en  $x=1/4$  et  $x=3/4$ . La période de l'empilement est de  $8 \text{ \AA}$  le long de la direction [100]. Les monocristaux pour cet approximant o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  utilisé dans notre étude ont été produits par la technique Czochralski. Ils ont été produits par l'équipe de Peter Gille à Munich dans le cadre de notre collaboration (Figure 6-7-a). Les structures de nos échantillons correspondent bien à une structure cristalline dont la maille unitaire est orthorhombique et en accord avec la publication d'Y. Grin et *al.* (28). La taille de notre échantillon monocristallin pour les mesures aux neutrons est de  $1 \text{ cm}^3$  et pour les rayons X, elle est de  $300 \mu\text{m}^3$  (Figure 6-7)

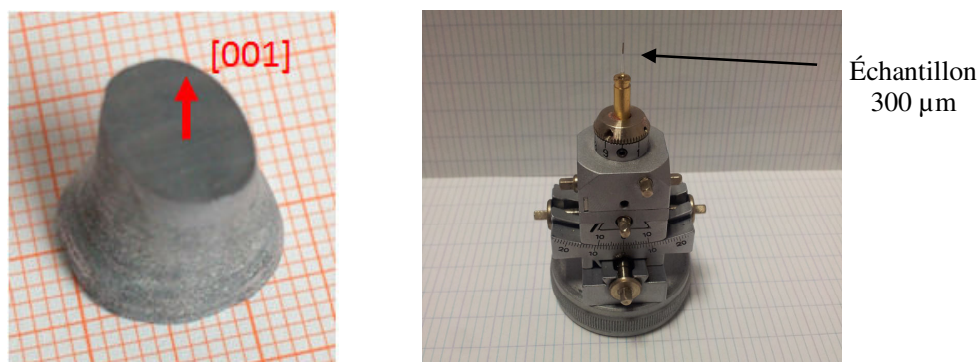


Figure 6-7 : Échantillon monocristallin de la phase o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  a) pour les mesures INS, b) pour les mesures IXS. Ces deux échantillons ont été produits par la technique de Czochralski.

#### 2. L'approximant Y-AlNiCo

La phase Y-AlNiCo est définie dans la littérature aussi sous l'appellation  $\text{Al}_{13-x}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_4$ . C'est une phase monoclinique appartenant à la classe  $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ , et un approximant de la phase décagonale AlNiCo. La structure de la phase  $\text{Al}_{13-x}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_4$  admet une stœchiométrie des éléments avec la condition  $x=0.9$  et  $y=0.12$ . Cette stœchiométrie correspond à la composition d'un alliage ternaire  $\text{Al}_{75}\text{Co}_{22}\text{Ni}_3$ , décrite par B. Zhang et *al.* (27). Les paramètres de la maille primitive de cette phase monoclinique sont  $a = 17.071 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.0993 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.4910 \text{ \AA}$  et  $\beta = 116.17^\circ$ . Le groupe d'espace est  $\text{C}2/m$  et le symbole de Pearson est mC34-1.8. Dans cette maille unitaire monoclinique, il y a 32 atomes

soit (8 pour Co/Ni et 24 pour Al). Ces atomes sont placés sur 9 positions atomiques cristallographiques inéquivalentes (2 Co/Ni et 7 pour Al). Il y a deux sites cristallographiques qui sont partiellement occupés ( $\text{Al}_6$  à 90 % et 10 % pour  $\text{Al}_6'$ ). La phase  $\text{Al}_{13-x}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_4$  est souvent trouvée dans les échantillons avec des compositions :  $\text{Al}_{75}\text{Co}_{20}\text{Ni}_5$  et  $\text{Al}_{75}\text{Co}_{22}\text{Ni}_3$  (27). Dans la suite nous parlerons de la phase Y pour décrire cet approximant monoclinique. La structure de la phase Y-AlNiCo révèle deux types de couches atomiques, donnant une périodicité de 4 Å le long de l'axe pseudo-d'ordre 5 [010]. Localement, la structure montre une forte ressemblance à ce que nous observons dans la structure du quasicristal décagonal  $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_5$  (4), qui est aussi constitué d'un seul type de plan quasipériodique, répétée le long d'un axe d'ordre 5.

#### IV. La structure locale dans les approximants

Comme dans la plupart des alliages complexes, la structure des approximants comme o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ , contient des clusters de type bipyramidal, proche de ceux observés dans la structure du quasicristal d-AlNiCo (29). Ces clusters dans la phase décagonale (Figure 6-4) regroupent une grande proportion des atomes, donc la représentation convenable de leur géométrie est importante.

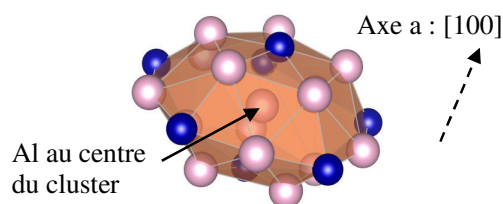


Figure 6-8 : Cluster PB «pentagonal bipyramidal», Al (violet) et Co (bleu).

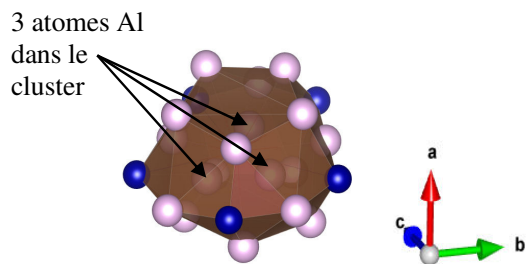


Figure 6-9 : Cluster de jonction avec 3 atomes Al au centre du cluster, Al (violet) et Co (bleu).

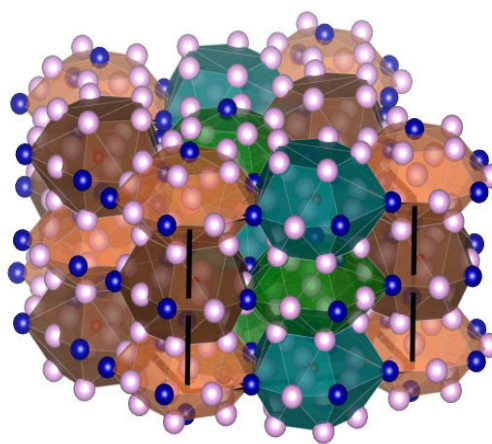
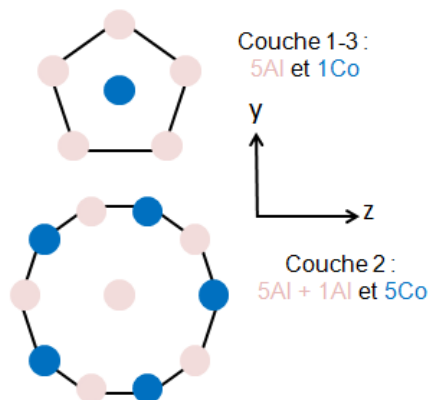


Figure 6-10 : Maille unitaire orthorhombique dans  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  avec 102 atomes, 78 atomes pour Al et 24 atomes de Co d'Y. Grin et al. (28)

Dans la représentation avec les clusters pour l'approximant o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ , voir figures (6-8) et (6-9), nous observons trois sous-structures lesquelles sont disposées les unes sur les autres suivant la direction pseudopériodique [100]. Dans le plan équatorial de ce cluster, couche 2 (Figure 6-11), il y a deux pentagones imbriqués formant des liaisons Al-TM. Les interactions entre les atomes des pentagones sont fortes et imposent une cage compacte que nous observons dans la maille voir la figure (6-10).

Figure 6-11 : Projection du cluster PB dans le plan pseudo-quasipériodique, avec les trois couches atomiques.



Les deux pentagones imbriqués sont inclinés de  $36^\circ$ . Ils sont centrés sur un atome d'aluminium. L'atome d'aluminium au centre dans la couche 2 est très proche en distance avec ces atomes voisins de cobalt, lesquels sont situés sur les couches 1 et 3 (Figure 6-11). Cette distance est de l'ordre de  $2.29 \text{ \AA}$ . Ensuite autour du plan équatorial du cluster, il y a d'autres pentagones formés par des atomes d'aluminium centrés sur un atome de cobalt, il s'agit des couches 1 et 3 (Figure 6-11). Cette forme en cluster peut également être vue avec des pyramides constituées par les atomes de cobalt. La base de ces pyramides est un pentagone constitué des atomes de cobalt de la couche 2. Les sommets de ces pyramides sont les atomes de cobalt situés sur les couches 1 et 3 (Figure 6-11). Ces formes pyramidales ont donné le nom à ce type de clusters, que nous appellerons un cluster PB « *pentagonal bipyramidal* ». Notre description en cluster pour l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> est en adéquation avec la description de M. Armbrüster et Y. Grin (30) avec des clusters imbriqués formés par les atomes d'aluminium et de cobalt. Mais il n'y a pas d'atome de cobalt au centre des pentagones Al des couches 1 et 3 (Figure 6-9). Dans la couche 2 nous observons dans le cas des clusters de jonctions plusieurs atomes d'aluminium. D'ailleurs ces atomes d'aluminium sont au nombre de trois ou deux. Cela explique la déformation du pentagone extérieur de la couche 2 dans ces clusters de jonctions. Ces atomes d'aluminium sont appelés des atomes de liaisons, « *glue atoms* », car ils permettent entre deux clusters PB de faire la jonction au niveau de la couche 2. L'assemblage de ces deux entités, clusters PB et clusters de jonction permet de former la totalité de la structure à l'échelle nanoscopique, *i.e.* des empilements des clusters qui se reportent dans les trois directions de l'espace pour former la maille (Figure 6-10).

### 1. Les plans atomiques dans les approximants

Il y a deux types de plan atomiques dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, il y a les plans F, dit « *flat* » et les plans P, dit « *puckered* ». Ces derniers sont des plans miroirs par rapport aux plans F. La périodicité de cet empilement F<sub>0.0</sub>P<sub>0.25</sub>F<sub>0.5</sub>P<sub>0.75</sub> est de  $4 \text{ \AA}$ . Les plans F contiennent 17 atomes d'aluminium et 8 atomes de cobalt (Figure 6-12-a), de même le plan P contient 22 atomes d'aluminium et 4 atomes de cobalt par maille (Figure 6-12-b).

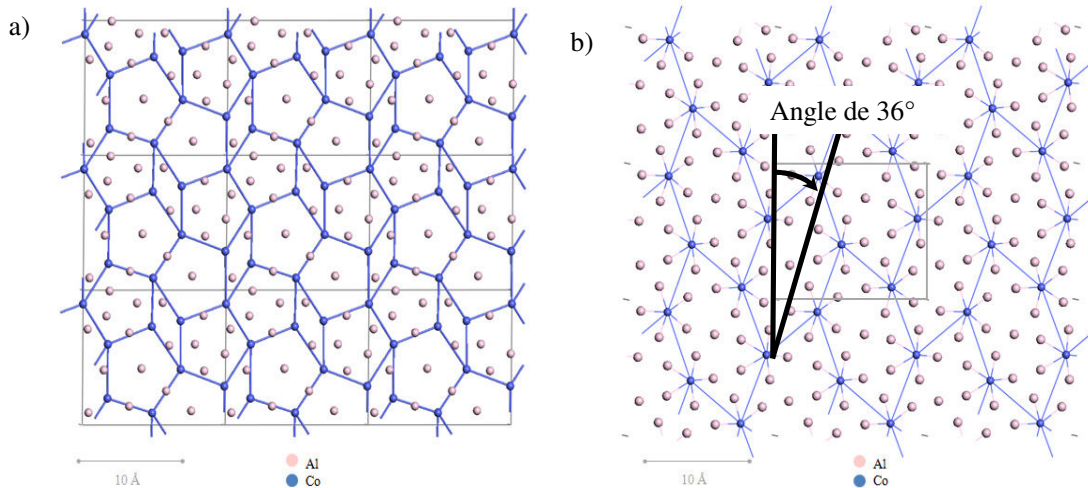
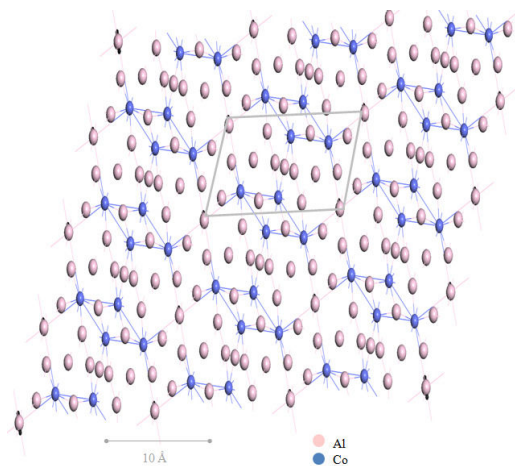


Figure 6-12 : Plans pseudo-quasipériodiques (b,c) dans l'approximant cristallin o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, la maille unitaire correspond aux rectangles gris, dans la structure atomique d'Y. Grin et al. (28). a) plan F « *flat* » à (0, y, z) et b) plan P « *puckered* » à (0.25, y, z).

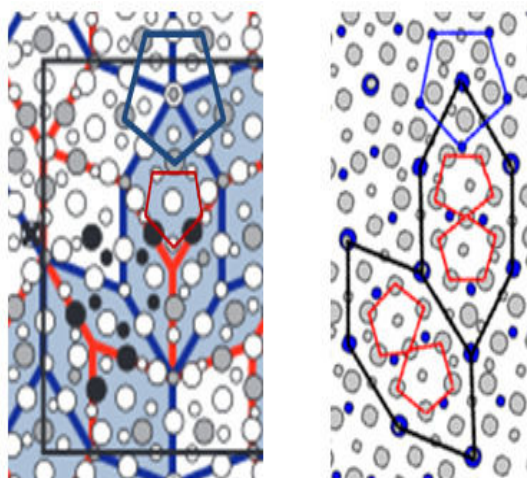
Il existe des arrangements différents de ces plans pour les autres alliages Al-Co. Dans le composé oI96, il a été observé une succession de plan F avec des paires de plans P. Dans ce cas la périodicité de la succession des plans est sur  $12 \text{ \AA}$ . Pour la phase Y, il y a seulement des plans F avec une périodicité de  $4 \text{ \AA}$ . Dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, sur les plans P, nous observons des hexagones en connectant les atomes de cobalt plus proches voisins dans ce plan (Figure 6-12-b). Nous observons parfaitement dans les plans F, les couches 2 que nous avons mentionnées pour les clusters PB et de jonctions. Dans le plan F, les côtés des pentagones sont de  $4.73 \text{ \AA}$ .



Dans les plans P, les atomes de cobalt forment des hexagones allongés autour des atomes d'aluminium (Figure 6-12-b). Ces hexagones ont des côtés de l'ordre de 6.51 Å. Il est intéressant d'observer que ces hexagones sont distribués en zigzag dans les plans P. Le plan atomique du composé Y-AlNiCo est intéressant, car il y a une direction pseudopériodique de 4 Å suivant l'axe [010]. Dans les deux autres directions et dans la maille unitaire, les atomes sont arrangés suivant un ordre quasi-périodique (Figure 6-13). Dans cette phase les hexagones sont tous parallèles ce qui n'est pas le cas dans o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.



**Figure 6-13 :** Plan pseudo-quasipériodique (a,c) dans l'approximant cristallin Y-AlNiCo du modèle de B. Zhang et al. (27). Le pavage présente des hexagones parallèles.



**Figure 6-14 :** Comparaison des hexagones et de la décoration atomique dans la phase W-AlNiCo (14) (à gauche) et o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> (à droite). Les clusters sont situés aux sommets des hexagones.

Nous avons présenté la correspondance dans le pavage entre la phase décagonale et la phase W-AlNiCo. Ici nous voulons montrer la correspondance entre la phase W-AlNiCo et o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Les deux composés présentent des similitudes avec la présence des clusters PB et de jonction. Nous avons observé le même positionnement des hexagones dans les deux modèles et puis la décoration des pentagones en bleu et rouge dans et autour de ces hexagones (Figure 6-14). L'orientation de ces hexagones est également reproduite avec un angle de 36°, dans les deux systèmes.

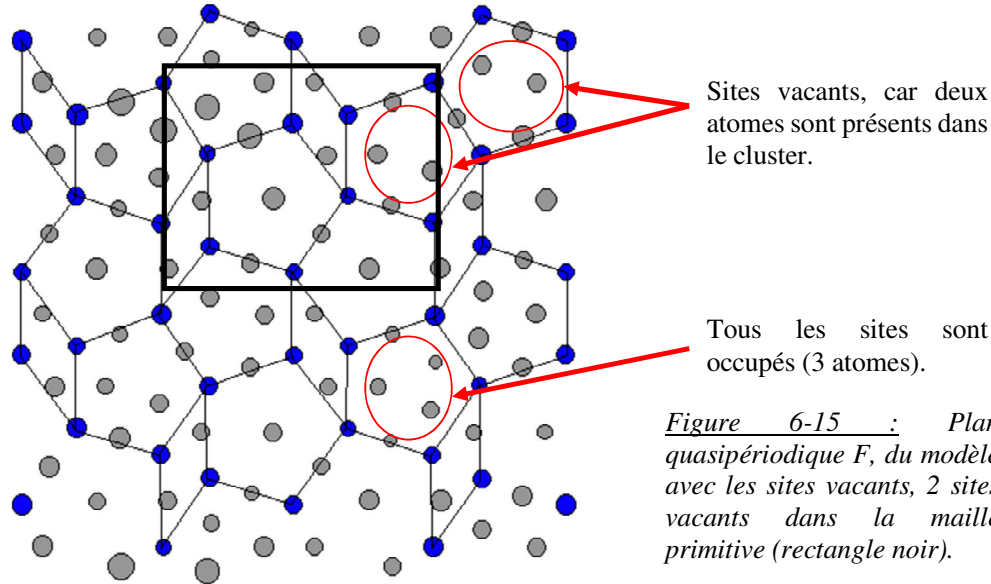
## 2. Le second modèle atomique pour l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>

Récemment, la structure de la phase o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> a été affinée par Y. Grin. Dans cette nouvelle structure, du désordre pour certains atomes Al a été observé. Ce désordre correspond au positionnement atomique sur certains sites dans les clusters. Nous avons déterminé la configuration la plus représentative des données expérimentales sur le positionnement atomique et aussi les sites vacants (désordre) dans les clusters avec une super-maille (3×2×2), telle que  $a = 24.474$  Å,  $b = 24.684$  Å et  $c = 28.904$  Å (la maille primitive impose  $a = 8.158$  Å,  $b = 12.342$  Å et  $c = 14.452$  Å). Notre super-maille (3×2×2) contient 917 atomes Al et 288 atomes Co et en définitive il y a 100 atomes dans la maille unitaire.

Pour obtenir la structure du second modèle nous avons travaillé en collaboration avec Marek Mihalkovič. Tout d'abord nous avons fait du Monte-Carlo. Ainsi nous avons exploré les configurations atomiques dans l'espace des phases. L'utilisation de la méthode de Monte Carlo « *fixed-site-list* » implique qu'il n'y a aucun déplacement atomique, seulement l'occupation chimique varie d'un site à un autre. Nous avons fait seulement un changement d'occupation des sites qui sont partiellement occupés et référencés dans le second modèle d'Y. Grin. Cette étape a été faite à une température  $T = 1500$  K pour explorer pleinement l'espace des phases. Pour des températures inférieures, les sites ne seraient pas occupés uniformément.

Par la suite la dynamique moléculaire à 1100 K et 10000 pas de calculs a été utilisée pour étudier la distribution des atomes Al aux voisinages des sites vacants. Ainsi la détermination de la structure à l'équilibre a été définie pour chaque configuration. Le critère sur l'énergie totale de la structure a permis de réduire le nombre de possibilités donc de structure pour n'obtenir qu'une seule structure. Pour terminer nous avons comparé la structure finale présentant du désordre avec le modèle expérimental, ainsi nous avons vérifié que le modèle est toujours conforme aux résultats expérimentaux. Notre représentation du désordre dans ce nouveau modèle est en accord avec la structure expérimentale, car celle-ci a été le point de départ de notre modèle numérique. Il y a seulement l'occupation sur les sites partiellement occupés qui ont été modifiée.

Dans la figure ci-dessous, nous présentons le plan quasipériodique F pour le second modèle de l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> avec du désordre. La structure est bien similaire à la structure décrite dans le premier modèle (Figure 6-12-a) et aussi avec les données expérimentales. Nous observons que le réseau des atomes de Co et des clusters PB ne sont pas modifiés. Cette nouvelle structure montre que certains sites sont partiellement occupés. C'est le cas des sites pour les atomes Al, que nous avons appelé « *glue atoms* » dans les clusters de jonction. Nous n'avons pas observé de changement sur le second plan pseudo-quasipériodique P. Dans l'approximant W-AlNiCo (Figure 6-5), nous avons repéré seulement 2 atomes Al dans le cluster de jonction comme cela est le cas dans le modèle avec du désordre présenté ici (Figure 6-15). En résumé ce modèle théorique est plus en accord avec les données de diffraction des rayons X récentes et les modèles atomiques sur l'approximant W-AlNiCo et de la phase décagonale.



## V. Les propriétés thermiques

Dans ma thèse nous nous sommes principalement intéressés aux propriétés de transport comme la conductivité thermique de réseau. Dans les paragraphes suivants nous allons développer les propriétés de transport thermique et dynamique dans ces deux approximants o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> et Y-AlNiCo.

### 1. Les propriétés de puissance thermoélectrique

La puissance thermoélectrique potentielle d'un matériau est donnée par la mesure du coefficient de Seebeck. Pour le composé o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, cette donnée a été mesurée le long des trois directions cristallographiques *a*, *b* et *c*, dont les résultats ont été publiés, J. Dolinšek et *al.* (31). Le coefficient de Seebeck apparaît dans l'ordre  $S_b < S_c < S_a$ . Par contre nous observons une anisotropie entre la direction pseudopériodique « *a* » et les directions pseudo-quasipériodiques. Les mesures montrent que le coefficient de Seebeck à température ambiante suivant la direction *a* est de  $S_a = 18.6 \mu\text{V/K}$ . Cette valeur devient négative pour les directions pseudo-quasipériodiques telle que  $S_b = -17.1 \mu\text{V/K}$ . Elle est positive mais plus faible suivant l'autre direction telle que  $S_c = 2.9 \mu\text{V/K}$ . Le comportement des valeurs de  $S_a$  et  $S_b$  révèle une dépendance linéaire et semblable à hautes températures, avec une pente d'environ 50 K.

L'évolution de ces coefficients de Seebeck est souvent associée aux couplages électrons-phonons. Par contre suivant la troisième direction,  $S_c$ , il n'y a pas de dépendance du coefficient de Seebeck par rapport à la température. L'anisotropie observée dans la puissance thermique, s'étend sur les valeurs positives et négatives. Cette observation démontre que la surface de Fermi est fortement anisotrope, constituée de parties donnant des électrons et des trous. Ces différentes zones peuvent se compenser dans certaines directions cristallographiques, comme dans la direction  $b$  et ainsi nous observons une puissance thermique proche de zéro.

Les mesures de la puissance thermoélectrique dans le composé Y-AlNiCo montrent aussi une anisotropie, résultats dans la publication d'A. Smontara et *al.* (32). Nous remarquons que la puissance thermoélectrique est négative pour les trois directions. Cette remarque suggère que les porteurs de charges, qui dominent le transport thermoélectrique sont les électrons. Les valeurs à température ambiante sont dans une gamme entre  $-20 \mu\text{V/K}$  et  $-2 \mu\text{V/K}$ . Les mesures sont différentes dans chaque direction telle que  $S_a < S_c < S_b$ . Les caractéristiques de la fonction  $S(T)$  pour toutes les directions sont qualitativement semblables, à part la variation de l'amplitude. Dans tous les cas, un changement de pente est observé à 70 K, où la pente à basse température est plus forte qu'à haute température. Ici encore les effets de non-linéarité dans l'évolution de la puissance thermoélectrique par rapport à la température sont associés aux effets d'interaction électrons-phonons. L'importance de ces interactions électrons-phonons par rapport à la température dans la phase Y-AlNiCo est analogue à ce qui est observé sur la résistivité électrique en fonction de la température pour ce même composé, où l'interaction électrons-phonons représente le mécanisme de diffusion principal. Enfin nous remarquons que la puissance thermoélectrique dans les trois directions est nulle lorsque  $T \rightarrow 0$ , une caractéristique qui est d'habitude associée à la diffusion de la puissance thermoélectrique dans les métaux.

## 2. Les propriétés de conductivité thermique

La conductivité thermique  $\kappa$  du composé o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> a été mesurée le long des trois directions cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  (Figure 6-16). La méthode « *steady-state heatflow* » a été utilisée. Ensuite la contribution des phonons dans la conductivité thermique a été estimée en soustrayant de la mesure de conductivité globale, la partie liée à la conduction électronique  $\kappa_{el}$  tel que  $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_{el}$ . Cette contribution électronique a été déduite à partir de la loi de Wiedemann-Franz  $\kappa_{el} = \frac{k_B^2}{e^2} \times \sigma \times T$ . Elle permet de calculer la contribution électronique dans la conductivité thermique.

Les courbes solides montrent la contribution électronique  $\kappa_{el}$ . À 300 K, nous observons une anisotropie suivant :  $\kappa_a = 12.5 \text{ W/m.K}$ ,  $\kappa_{a,el} = 10.2 \text{ W/m.K}$  avec un ratio tel que  $\kappa_{a,el}/\kappa_a = 0.82$ . Dans la direction pseudo-quasipériodique  $b$ , nous obtenons les valeurs suivantes  $\kappa_b = 6.1 \text{ W/m.K}$ ,  $\kappa_{b,el} = 4.4 \text{ W/m.K}$  avec un rapport des deux valeurs tel que :  $\kappa_{b,el}/\kappa_b = 0.72$ . Enfin dans la dernière direction les mesures donnent pour la conductivité thermique des valeurs telles que  $\kappa_c = 6.2 \text{ W/m.K}$  et électronique de  $\kappa_{c,el} = 4.1 \text{ W/m.K}$  avec un rapport de  $\kappa_{c,el}/\kappa_c = 0.66$ . Les estimations des ratios entre la conductivité thermique totale et la contribution électronique montrent la forte contribution des électrons dans la propagation de la chaleur dans le composé.

Les électrons et les phonons sont des porteurs de la chaleur majoritaires à température ambiante pour les trois directions. Une anisotropie des conductivités thermiques apparaît dans l'ordre  $\kappa_c \approx \kappa_b < \kappa_a$ . D'ailleurs nous retrouvons un ordre identique pour les conductivités électroniques tel que :  $\kappa_{c,el} \approx \kappa_{b,el} < \kappa_{a,el}$ . La conductivité thermique est plus haute le long de la direction pseudopériodique «  $a$  », tandis que la conductivité dans les plans pseudo-quasipériodiques qui est plus petite ne montre pas d'anisotropie. Pour terminer la conductivité électronique dans le composé o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> montre aussi une valeur plus élevée le long de la direction pseudopériodique ( $\sigma_c < \sigma_b < \sigma_a$ ). Nous verrons que cela s'explique par la présence d'un canal électronique entre les trois atomes Co-Al-Co dans la direction pseudopériodique. Par ailleurs ce composé est meilleur conducteur pour l'électricité le long de la direction pseudopériodique. Nous observons que l'anisotropie est faible entre les trois directions dans le cas de la conductivité thermique des phonons.

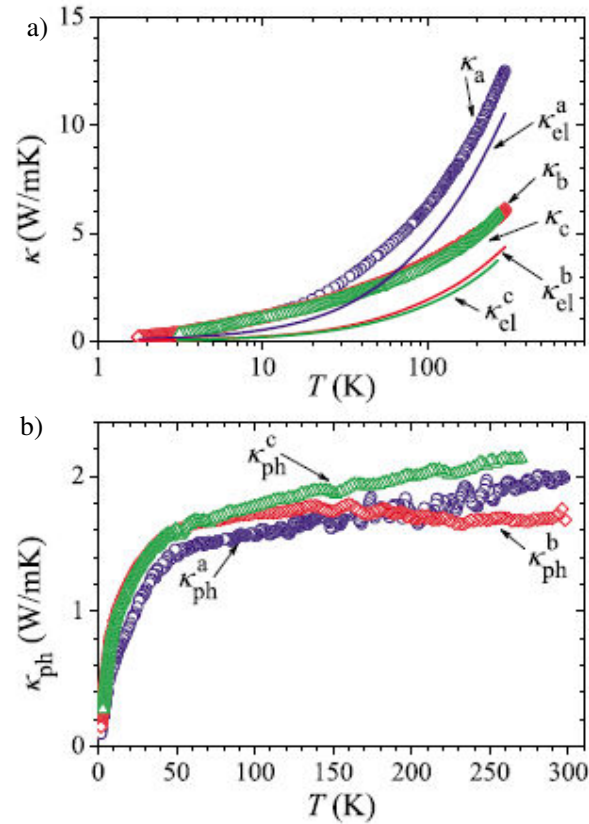
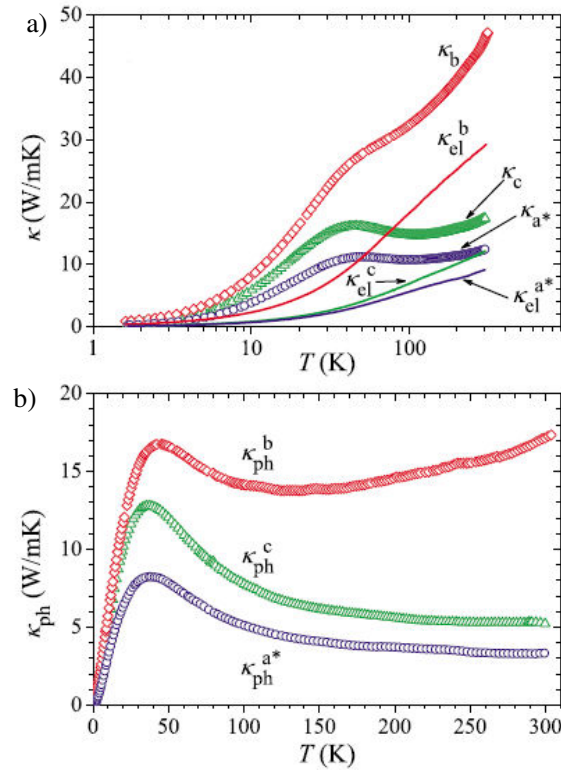


Figure 6-16 : a) Mesures de la conductivité totale et le calcul de la conductivité thermique associées aux électrons dans les trois directions cristallographiques et en fonction de la température. b) Estimation de la conductivité thermique de réseau des phonons dans les trois directions. Il s'agit des résultats expérimentaux de J. Dolinšek et al. (31) pour l'approximant cristallin  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Nous voyons une faible dépendance à la température pour  $K_{ph}$  notamment dans la direction  $b$ .

La conductivité thermique a aussi été mesurée le long des trois directions cristallographiques dans le composé Y-AlNiCo (32). Ici aussi la contribution des phonons dans la conduction de la chaleur a été évaluée en soustrayant la contribution électronique  $\kappa_{el}$  à la conductivité totale. La contribution électronique a été estimée avec la loi de Wiedemann-Franz. La conductivité thermique totale  $\kappa$  le long des trois directions cristallographiques est présentée dans la figure (6-17).

Les courbes solides montrent la contribution électronique  $\kappa_{el}$ . À 300 K, nous avons une anisotropie. Les mesures rapportent :  $\kappa_a = 12.5$  W/m.K avec  $\kappa_{a,el} = 9.1$  W/m.K avec un ratio  $\kappa_{a,el}/\kappa_a = 0.73$ . Dans la direction pseudopériodique  $b$ , nous avons  $\kappa_b = 46.3$  W/m.K et  $\kappa_{b,el} = 29.2$  W/m.K avec  $\kappa_{b,el}/\kappa_b = 0.63$ . Et dans la dernière direction,  $c$ , nous déduisons une conductivité totale  $\kappa_c = 17.4$  W/m.K avec  $\kappa_{c,el}/\kappa_c = 0.70$ . Les électrons sont ainsi les transporteurs de chaleur majoritaires à température ambiante pour les trois directions, mais leur contribution est moins forte que pour l'approximant  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Les conductivités thermiques apparaissent dans l'ordre suivant  $\kappa_a < \kappa_c < \kappa_b$ . Nous retrouvons le même ordre pour les conductivités électroniques  $\kappa_{a,el} < \kappa_{c,el} < \kappa_{b,el}$  (Figure 6-17). Les conductivités associées aux phonons sont différentes, il y a donc une anisotropie. Dans ce cas, l'ordre est :  $\kappa_{a,ph} < \kappa_{c,ph} < \kappa_{b,ph}$ . Nous supposons que la conductivité des phonons est la plus élevée le long de la direction pseudopériodique  $b$  car nous avons un empilement périodique des plans atomiques. Tandis que les deux conductivités dans les directions pseudo-quasipériodiques sont inférieures et montrent des valeurs proches. Enfin pour les trois directions, les conductivités thermiques montrent un effet Umklapp typique à 40 K, donc un comportement plus commun aux cristaux. Ces résultats montrent que le composé Y-AlNiCo est meilleur conducteur électronique et de la chaleur le long de la direction pseudopériodique  $b$ . Tandis que les deux conductivités sont plus petites dans les deux directions pseudo-quasipériodiques.



**Figure 6-17 :** a) Mesures de la conductivité thermique totale (courbes en nuage de points) et la conductivité électronique associée aux électrons (line solide), dans les trois directions cristallographiques et en fonction de la température. b) Estimation de la conductivité thermique de réseau des phonons dans les trois directions. Il s'agit des résultats expérimentaux d'A. Smontara et al. (32) pour l'approximant Y-AlNiCo. Dans ce système, nous voyons clairement une anisotropie et une dépendance de la conductivité thermique des phonons avec la température.

### 3. Les propriétés électroniques

Les études de la structure électronique des CMAs ont porté essentiellement sur la densité des états électroniques (eDOS). Ces études ont permis de révéler l'existence d'un pseudo-gap, *i.e.* un minimum local de la eDOS avec une forme de vallée proche du niveau de Fermi  $E_F$  dans la densité des états électroniques. Cette observation semble être importante dans la stabilité structurale pour les CMAs. Cette caractéristique a été observée expérimentalement dans les quasicristaux et aussi les approximants. Nous citons en références sur ce sujet les travaux de S. Matsuo et al. (33), E. Belin et al. (34) (35) et des travaux plus théoriques de J. Hafner et M. Krajčí (36).

La configuration électronique dans ces alliages est liée à la stabilité structurale. Il a été proposé qu'en mesurant la diffraction au voisinage des pics de Bragg issue de la diffraction des plans icosaoédriques, il est possible d'étudier la formation d'un minimum induit par la structure dans la densité d'états électroniques, ce minimum est défini comme le pseudo-gap. Il est proche du niveau de Fermi. Cette observation prouve une diminution de l'énergie structurale du fait de la formation de la phase icosaoédrique. Cette idée a été proposée par W. Hume-Rothery et al. (37) et H. Jones (38).

Des calculs ab-initio de la structure électronique des phases quasicristallines icosaoédriques (39) ont montré un pseudo-gap au niveau de Fermi. Néanmoins cette observation n'est pas spécifique à la phase quasicristalline. Des pseudo-gaps ont aussi été trouvés dans les approximants cristallins. D'ailleurs la plupart des intermétalliques quasicristallins et approximants à base d'aluminium sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery (40) (41). Pour ces phases, la stabilité structurale est assurée par l'interaction des états électroniques aux limites de la sphère de Fermi et de la zone de Brillouin ainsi que par l'hybridation des orbitales  $sp-d$  des éléments atomiques dans la structure (40).

Les alliages de Hume-Rothery présentent une eDOS caractérisée par la présence d'un pseudo-gap. De manière plus précise le pseudo-gap est une caractéristique dans la structure électronique des CMAs du type Al-TM (TM = métaux de transition). La stabilisation particulière de ces phases est interprétée par la réduction de l'énergie électronique (42). Des calculs sur la structure électronique pour plusieurs modèles incluant plus récemment le modèle de S. E. Burkov (43) appliqué à l'étude de la phase AlCuCo ont montré l'influence de l'ordre local et de la composition chimique sur la forme de la densité des états électroniques autour du niveau de Fermi.

Dans les approximants o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> et la phase Y-AlNiCo, les mesures de la conductivité électronique ont montré que dans les plans pseudo-quasipériodiques, elle est très faible et augmente avec la température. La conductivité le long de la direction pseudopériodique est beaucoup plus élevée. Un facteur 50 à 150 est observé sur le rapport des conductivités  $\sigma_{\text{pseudopériodique}}/\sigma_{\text{pseudo-quasipériodique}}$ . Cette observation est plus importante à plus faible température. Cette anomalie dans les propriétés de transport électronique est probablement justifiée par la présence de ce pseudo-gap dans la densité des états électroniques.

## VI. Les calculs DFT de la structure électronique

Dans cette section nous détaillons notre étude de la structure électronique sur l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. À partir des paramètres de la maille primitive et orthorhombique et des coordonnées atomiques dans notre premier modèle atomique (102 atomes dans la maille), nous construisons une super-maille permettant de prendre en compte toutes les interactions entre les atomes. Puis nous insérons le fichier contenant cette structure dans le code VASP (44). L'objectif est de calculer l'énergie totale associée à la structure par un simple calcul d'énergie « *single point* ». Ensuite nous cherchons à minimiser l'énergie du cristal en DFT. Nous utilisons des ondes planes et le code VASP. Nos calculs emploient les potentiels du type PAW-PBE. L'approximation de gradient généralisée GGA est effectuée sur une grille (1×1×1) dans le fichier KPOINTS. Dans ce processus nous avons fait varier l'énergie de coupure de 200 eV à 800 eV mais nous gardons toujours une énergie de coupure fixe dans le calcul. Nous remarquons que l'augmentation de l'énergie de coupure n'apporte pas d'information supplémentaire et cela nous conforte dans l'utilisation de la valeur de 334.96 eV pour le calcul. Pour cette valeur d'énergie de coupure la convergence de la structure électronique a été vérifiée sur 50 calculs.

La structure optimisée est sauvegardée dans le fichier CONTCAR. Nous avons relaxé la densité électronique de l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, nous relevons les valeurs de moment magnétique et du nombre d'électrons portés par les atomes Al et Co du fichier OUTCAR. Pour calculer une eDOS, il est nécessaire d'avoir au préalable une densité électronique convergée, c'est pour cela que nous avons fait un premier calcul de relaxation de l'énergie. Pour établir la densité électronique avec plus de détail, il faut une seconde étape. Dans le fichier INCAR nous ajoutons ICHARG = 11, cela signifie que le calcul ne suit pas un processus SCF et il ne modifiera pas la densité électronique qui a convergé vers l'état fondamentale du système. Dans ce fichier aussi nous donnons les informations sur le moment magnétique et les électrons portés par les atomes. Puis nous augmentons le nombre de points k, dans le fichier KPOINTS (4×4×4) dans le but d'obtenir une eDOS plus précise.

### 1. La densité des états électroniques calculée

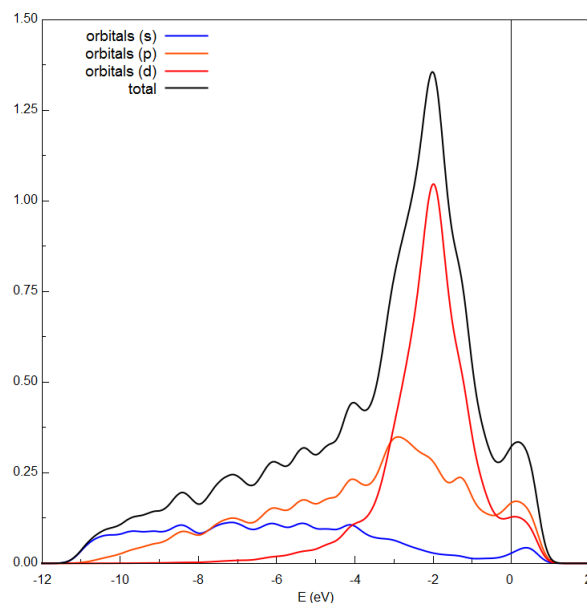
Avec cette méthode de calcul, nous calculons, la densité électronique (Figure 6-18) ; Elle correspond bien aux résultats trouvés dans la littérature (6) (40) (45). Nous trouvons que la densité des états électroniques présente les caractéristiques suivantes :

- i. Le profil parabolique caractéristique des états électroniques s et p de l'aluminium pour les basses énergies.
- ii. Il y a une bande au milieu de la densité électronique totale. Elle correspond aux états électroniques des orbitales d du cobalt. Cette bande a une largeur de 4 eV. La contribution des états d du cobalt montre la forme très piquée de la eDOS totale. La forme Lorentzienne des états d, attendue d'après le modèle des liaisons d'états virtuels est modifiée. Cette observation est en lien avec la géométrie des clusters (46) ainsi que la localisation des atomes de cobalt dans la structure.



- iii. Nous remarquons la présence d'un pseudo-gap proche de 0 eV, car l'abscisse est (E-EF) en eV. Cette observation est en accord avec ce que nous avons introduit sur les CMAs et le mécanisme de Hume-Rothery (40) (41). De plus notre calcul donne un nombre d'états électroniques à l'énergie de Fermi de 0.31 (états/eV/atomes) et 0.33 (états/eV/atomes) (6) et de 0.15 (états/eV/atomes) (45). De même pour le centre de gravité de la eDOS, nous avons -1.99 eV, soit -2.1 eV (6) et -2.41 eV (45). En résumé nous calculons sont pertinents avec les résultats publiés.
- iv. Nous expliquons la formation de ce pseudo-gap à l'aide du mécanisme de Hume-Rothery. Dans notre modèle  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ , le calcul du rapport  $e/a$  qui correspond à la densité d'électron de valence par atome donne une valeur de 1.37. Cette valeur est similaire à la première valeur donnée dans la liste de Friedel et Denoyer (47). Donc notre matériau suit la loi de Hume-Rothery. C'est une explication sur la position du niveau de Fermi par rapport au pseudo-gap.
- v. D'autre part le niveau de Fermi est déterminé à partir de la valeur minimale des bandes de conduction électronique  $p$  et  $d$ , donc intrinsèque à l'interaction Al-Co.

En résumé, nous avons étudié la contribution des espèces atomiques Al et Co dans la eDOS. Nous avons montré l'existence d'un pseudo gap, lequel est une caractéristique de la transition métal Al-TM. Nos résultats sont en accords avec les résultats dans les publications (45), (48) et (49). Les calculs électroniques sur le modèle avec le désordre, que nous ne présentons pas ici montreraient, le décalage du minium de pseudo-gap vers le niveau de Fermi.



**Figure 6-18 :** Nous présentons la densité des états électroniques et les projections sur les orbitales pour l'approximant  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Le minimum du pseudo-gap n'est pas au niveau de Fermi. Les orbitales  $s$  et  $p$  forment les bords du spectre électronique et les orbitales  $d$  implique la forte densité à -2 meV.

Dans la figure (6-18), les résultats mettent en valeur la transition métal Al-Co. Nous pouvons affirmer qu'il se produit une hybridation (peut-être  $\text{spd}^3$ ) entre les orbitales Al( $s,p$ ) et l'orbitale Co( $d$ ). Cette caractéristique dans la forme de la densité électronique totale et de la présence du pseudo-gap est bien répertoriée dans notre étude. L'explication de cette interaction des orbitales  $s$  et  $p$  de l'aluminium et  $d$  pour le cobalt a été présenté dans les travaux de M. Krajci et al. (48). Ils ont donné l'explication d'un phénomène dit résonant des états électroniques des orbitales  $s$  et  $p$  de l'aluminium avec les états électroniques et localisés des orbitales  $d$  du cobalt.

Dans les figures ci-dessous, nous présentons les projections de la densité électronique des atomes Al (Figure 6-19-a) et Co (Figure 6-19-b) sur les orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$ , pour compléter la figure précédente.

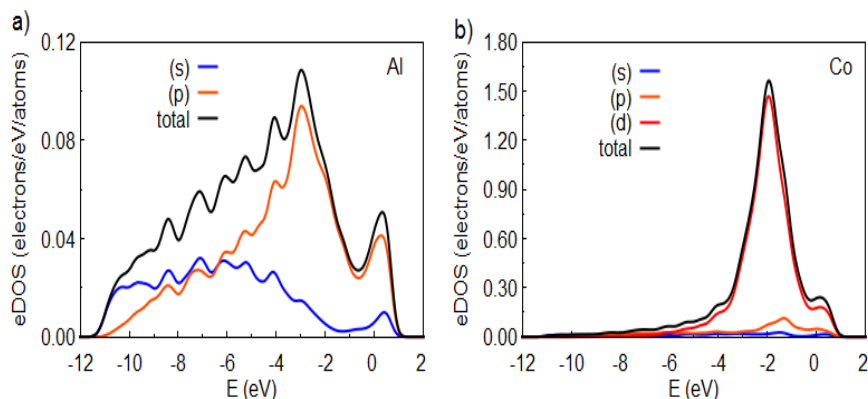


Figure 6-19 : Projections des états électroniques a) de l'aluminium, les orbitales *s* et *p*. b) pour le cobalt sur les orbitales *s*, *p* et *d*. Nous voyons un accord avec les observations de la figure (6-18).

## 2. La localisation des électrons

La stabilité in situ des composés intermétalliques est cruciale pour connecter les propriétés électroniques et de vibrations à la structure du cristal. Ce lien peut être fait par l'étude des interactions atomiques. Expérimentalement ceci est difficile, mais il y a des méthodes de calculs de chimie quantique basés sur le concept de localisation des électrons. Pour décrire les interactions, il faut déterminer un indicateur précisant la localisation des électrons. Cet indicateur est appelé « *Electron Localization Indicator : ELI* ». L'indicateur définissant la localisation des électrons dans le concept ELI-D a été développé dans l'étude suivante (50). L'approche dans ce formalisme peut être considérée comme une représentation par une distribution de charge électronique pondérée du spin de l'électron sur une position de l'espace, où le facteur de pondération donné par la fonction de volume de paires d'électrons représente une mesure locale dans un volume partitionné qui est nécessaire pour construire ce même état de spin de la paire électronique (50). Donc pour décrire la liaison, il est proposé d'utiliser une classe avec une base de fonction pour définir la densité de paire électronique intégrée dans l'espace et dans les moments.

Ce formalisme permet de calculer la corrélation entre les mouvements des électrons dans l'espace et leur localisation. Les valeurs de cet indicateur ELI-D, qui se base sur un nombre moyen d'électrons par fraction fixée de paire d'électrons de même spin, sont limitées à la gamme des nombres positifs. Typiquement les indicateurs des méthodes ELI et ELI-D sont généralement de l'ordre de 2.5 et sans dimension. Le concept ELI-D est par exemple bien connu pour fournir les signatures des liaisons chimiques, car elles révèlent la présence de maximums locaux dans la distribution de charge (50). L'analyse des liaisons chimiques dans le modèle ordonné de l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> au moyen du formalisme ELI-D a été entreprise avec le code CASTEP (50).

Le modèle ELI-D a révélé de nombreuses liaisons directes (covalentes) du type Al-Co et Al-Al dirigées dans les plans pseudo-quasipériodiques mais également entre ces plans atomiques et donc dans la direction [100]. De plus, dans les cavités allongées parallèles à la direction [100], nous avons trouvé des groupements d'atomes qui forment une chaîne plutôt linéaire du type Co-Al-Co (Figure 6-20).

Cette chaîne (Co-Al-Co) peut s'apparenter à un canal d'électron et explique la forte anisotropie dans la conductivité électronique entre la direction pseudopériodique [100] suivant l'axe de la chaîne Co-Al-Co et les deux directions pseudo-quasipériodiques. Ensuite nous avons regardé la localisation des électrons dans les plans pseudo-quasipériodiques. Les résultats indiquent que la structure en cage contrairement à une considération traditionnelle des plans atomiques est très importante et en lien avec les liaisons chimiques au sein même de ce composé (Figure 6-21). Nous montrons que les atomes composant la cage forment des liaisons fortes. Par contre ce n'est pas le cas pour les atomes d'aluminium au centre des clusters et dans ces plans pseudo-quasipériodiques. Par exemple pour le cluster PB, l'atome Al montre de faible interaction avec ces plus proches voisins dans le plan F. Il aura une dynamique indépendante au cluster dans le plan équatorial du cluster. Nos explications sont en accords avec les résultats de J. Grin présenté dans le chapitre 7 de cet ouvrage (52).



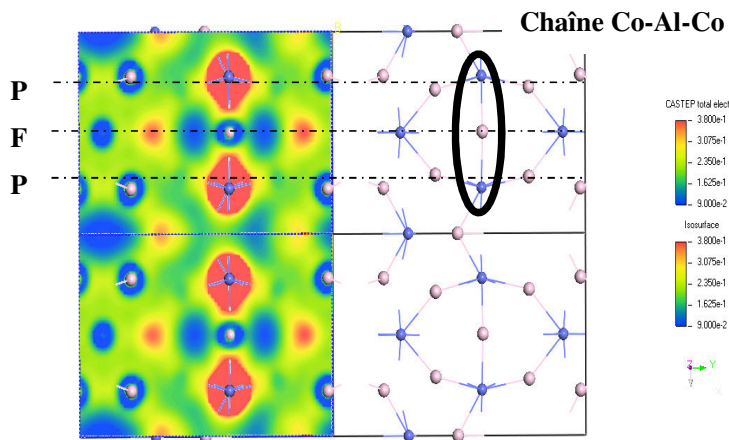


Figure 6-20 : Distribution de charge électronique entre les plans atomiques que nous notons F et P. À droite, il s'agit de la structure. Nous voulons montrer l'interaction dans les cages de la chaîne Co-Al-Co. Nous pensons que cela explique la forte conductivité électronique dans la direction a.

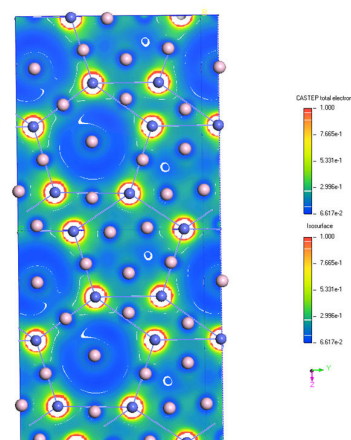


Figure 6-21 : Distribution de charge électronique dans un plan F avec les pentagones, pour montrer la faible interaction du cluster avec l'atome Al en son centre.

Cette méthode décrivant les interactions atomiques permet de donner des explications sur le comportement électronique et les mesures de conductivité électrique dans o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Comme nous l'avons souligné la conductivité électronique dans la direction [100] est plus grande probablement due à cette chaîne Co-Al-Co. En plus la représentation des interactions atomiques rend compte de la dynamique de réseau et du couplage entre le cluster et des atomes piégés dedans.

## VII. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire la phase quasicristalline d-AlNiCo et les approximants o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> et Y-AlNiCo. Nous avons montré par une comparaison détaillée que ces derniers montrent une correspondance intéressante avec la structure de la phase décagonale AlNiCo et l'approximant W-AlNiCo. Dans la suite de nos investigations nous nous intéresserons à l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

Cet approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> est un candidat de choix pour étudier la complexité et l'arrangement quasipériodique que nous observons dans les quasicristaux. D'une part la parenté de l'arrangement atomique a été observée. D'autre part il s'agit d'un système cristallin avec 102 atomes dans la maille. Donc les calculs DFT sont possibles. En plus nous présenterons les études de dynamique moléculaire sur ce système avec un champ de force adapté.

Enfin les propriétés de transport comme la conductivité thermique de cette phase ont été mesurées à l'échelle macroscopique. Les études ont montré que la conductivité thermique est très faible, ce qui est fort intéressant car il s'agit d'une propriété également observée dans les quasicristaux et les autres approximants. Encore aujourd'hui les raisons définissant cette faible conductivité thermique ne sont pas comprises. La compréhension des mécanismes à l'échelle de la structure atomique contrôlant cette propriété de transport est l'objectif de nos études sur ces approximants.

Nous travaillerons sur plusieurs modèles théoriques pour étudier la structure dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Il y a le modèle ordonné (102 atomes/maille) où tous les sites cristallographiques sont occupés. Dans notre convention, nous l'avons aussi appelé « high symmetry (HS) »

Puis le second modèle qui présente un désordre atomique du type atome/lacune, avec 100 atomes/maille. La complexité de ce modèle a imposé de faire les calculs dans une super-maille avec la symétrie P1, c'est pour cela que nous faisons référence à ce modèle comme étant la phase désordonnée ou de « low symmetry (LS) ».

Nous ferons référence à ces deux modèles numériques pour étudier à l'aide de nos simulations atomistiques la dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

Enfin, nous avons la volonté de mieux comprendre la dynamique de réseau dans les structures complexes. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats et les discussions que nous avons eus sur nos études expérimentales et théoriques à propos de la dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

## VIII. Bibliographie

1. **H. R. Sharma, W. Theis, P. Gille, K. H. Rieder.** Faceting of the two-fold decagonal  $\text{Al}_{71.8}\text{Ni}_{14.8}\text{Co}_{13.4}$  (001  $\bar{1}0$ ) surface studied by He diffraction. *Surface science*. 2002, Vol. 511(1), pp. 387-391.
2. **S. Ritsch, C. Beeli, H. U. Nissen, T. Gödecke, M. Scheffer, R. Lück.** Philosophical magazine letters. *Philosophical magazine letters*. 1998, Vol. 78(2), pp. 67-75.
3. **W. Steurer, W. Haibach, B. Zhang, S. Kek, R. Lück.** The structure of decagonal  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1993, Vol. 49(4), pp. 661-675.
4. **A. Yamamoto, S. Weber.** Five-dimensional superstructure model of decagonal AlNiCo quasicrystals. *Physical review letters* . 1997, Vol. 78(23), pp. 4430-4433.
5. **A. Cervellino, T. Haibach, W. Steurer.** Structure solution of the basic decagonal AlCoNi phase by the atomic surfaces modelling method. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* . 2001, Vol. 58(1), pp. 8-33.
6. **M. Krajčí, J. Hafner, M. Mihalkovič.** Atomic and electronic structure of decagonal AlNiCo alloys and approximant phases. *Physical Review B* . 2000, Vol. 62(1), p. 243-255.
7. **A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya, S. Takeuchi.** Atomic structure of a decagonal AlCoNi quasicrystal. *Physical review letters*. 1990, Vol. 65(13), pp. 1603-1606.
8. **H. Takakura, A. Yamamoto, A. P. Tsai.** The structure of a decagonal  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$  quasicrystal. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 2001, Vol. 57(5), pp. 576-585.
9. **M. Mihalkovič, C. L. Henley, M. Widom.** Combined energy-diffraction data refinement of decagonal AlNiCo. *Journal of non-crystalline solids*. 2004, Vol. 334, pp. 177-183.
10. **P. Kuczera, J. Wolny, F. Fleischer, W. Steurer.** Structure refinement of decagonal AlNiCo, superstructure type I. . *Philosophical Magazine* . 2011, Vols. 91(19-21), pp. 2500-2509.
11. **H. R. Sharma, M. Shimoda, A. P. Tsai,** Quasicrystal surfaces: structure and growth of atomic overlayers. *Advances in Physics*, 2007, Vol. 56(3), pp. 403-464.
12. **S. Lim, M. Mihalkovic, C. L. Henley.** Matching rules from Al-Co potentials in an almost realistic model. *Zeitschrift für Kristallographie International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials*. 2008, Vol. 223, pp. 11-12.
13. **K. Hiraga, F. J. Lincoln, W. Sun.** Structure and structural change of AlNiCo decagonal quasicrystal by high-resolution electron microscopy. *Materials Transactions, JIM*. 1991, Vol. 32(4), pp. 308-314.
14. **M. Mihalkovič, M. Widom.** Tile decoration model of the W-(Al-Co-Ni) approximant. *Philosophical Magazine* . 2006, Vols. 86(3-5), pp. 557-565.
15. **M. Krajčí, J. Hafner, M. Mihalkovič.** Ab initio study of the surface of a decagonal Al-Co-Ni quasicrystal . *Physical Review B* . 2006, Vol. 73(13), pp. 134-203.
16. **Y. Yan, S. J. Pennycook, A. P. Tsai.** Direct imaging of local chemical disorder and columnar vacancies in ideal decagonal AlNiCo quasicrystals. *Physical review letters*. 1998, Vol. 81(23), p. 5145.
17. **J. Y. Park, D. F. Ogletree, M. Salmeron, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, C. J. Jenks, P. A. Thiel.** High frictional anisotropy of periodic and aperiodic directions on a quasicrystal surface. *Science*. 2005, Vol. 309(5739), pp. 1354-1356.
18. **F. Dugain, M. Mihalkovic, J. B. Suck.** Temperature dependence of the generalized vibrational density of states of decagonal  $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{13.5}\text{Ni}_{15}$  and its approximant  $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{15.5}\text{Ni}_{13}$ . *Journal of non-crystalline solids*. 1999, Vol. 250, pp. 860-864.

19. **F. Dugain, M. de Boissieu, K. Shibata, R. Currat, T. J. Sato, A. R. Kortan, J.-B. Suck, K. Hradil, F. Frey, A. P. Tsai.** Inelastic neutron scattering study of the dynamics of the AlNiCo decagonal phase. *Eur. Phys. J. B.* 1999, Vol. 7, pp. 513–516.
20. **I. Al-Lehyani, M. Widom, Y. Wang, N. Moghadam, G. M. Stocks, J. A. Moriarty.** Transition-metal interactions in aluminum-rich intermetallics. *Physical Review B.* 2001, Vol. 64(7), pp. 075109-7.
21. **M. Mihalkovič, I. Al-Lehyani, E. Cockayne, C. L. Henley, N. Moghadam, J. A. Moriarty, M. Widom.** Total-energy-based prediction of a quasicrystal structure. *Physical Review B.* 2002, Vol. 65(10), pp. 104205-6.
22. **D. N. Basov, T. Timusk, F. Barakat, J. Greedan, B. Grushko.** Anisotropic optical conductivity of decagonal quasicrystals. *Physical review letters.* 1994, Vol. 72(12), pp. 19-37.
23. **Z. Dian-Lin, C. Shao-Chun, W. Yun-Ping, L. Li, W. Xue-Mei, X. L. Ma, K. H. Kuo.** Anisotropic thermal conductivity of the 2D single quasicrystals: Al<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>15</sub> and Al<sub>62</sub>Si<sub>3</sub>Cu<sub>20</sub>Co<sub>15</sub>. *Physical review letters.* 1991, Vol. 66(21), pp. 2778-2782.
24. **K. Edagawa, M. A. Chernikov, A. D. Bianchi, E. Felder, U. Gubler, H. R. Ott.** Low-Temperature Thermodynamic and Thermal-Transport Properties of Decagonal Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Co<sub>15</sub>. *Physical review letters.* 1996, Vol. 77(6), p. 1071.
25. **X. Z. Li, K. Hiraga.** High-resolution electron microscopy of the  $\epsilon$ -Al<sub>3</sub>Co, a monoclinic approximant of the Al–Co decagonal quasicrystal. *Journal of alloys and compounds.* 1998, Vol. 269(1), pp. 13-16.
26. **E. Cockayne, M. Widom.** Ternary model of an AlCuCo decagonal quasicrystal. *Physical review letters.* 1998, Vol. 81(3), p. 598-601.
27. **B. Zhang, V. Gramlich, W. Steurer.** Al<sub>13-x</sub>(Co<sub>1</sub>Ni)<sub>4</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie.* 1995, Vol. 210, pp. 498-503.
28. **Y. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters.** Crystal structure of orthorhombic Co<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>. *Journal of alloys and compounds.* 1994, Vol. 206(2), pp. 243-247.
29. **M. Mihalkovič, M. Widom.** First-principles calculations of cohesive energies in the Al-Co binary alloy system. *Physical Review B.* 2007, Vol. 75(1), pp. 014207-10.
30. **M. Armbrüster, Y. Grin, K. Kovnir, R. Schlögl.** “Complex Metallic Phases in Catalysis” in J.-M. Dubois et E. Belin-Ferré Eds, *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, WILEY Weinheim (2011) 385-398
31. **J. Dolinšek, M. Komelj, P. Jeglič, S. Vrtnik, D. Stanić, P. Popčević, Y. Grin.** Anisotropic magnetic and transport properties of orthorhombic Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. *Physical Review B.* 2009, Vol. 79(18), pp. 184201-12.
32. **A. Smontara, I. Smiljanić, J. Ivkov, D. Stanić, O. S. Barišić, Z. Jagličić, J. Dolinšek.** Anisotropic magnetic, electrical, and thermal transport properties of the Y-AlNiCo decagonal approximant. *Physical Review B.* 2008, Vol. 78(10), pp. 104-204.
33. **S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa, Y. Fukano.** Magnetic properties and the electronic structure of a stable AlCuFe icosahedral phase. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1989, Vol. 1(38), pp. 6893-6899.
34. **E. Belin, J. Kojnok, A. Sadoc, A. Traverse, M. Harmelin, C. Berger, J. M. Dubois.** Electronic distributions of Al-Mn and Al-Mn-Si alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1992, Vol. 4(4), pp. 1057-1087.
35. **E. Belin, Z. Dankhazi, A. Sadoc, Y. Calvayrac, T. Klein, J. M. Dubois.** Electronic distributions of states in crystalline and quasicrystalline AlCuFe and AlCuFeCr alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1992, Vol. 4(18), pp. 4459-4472.

36. **J. Hafner, M. Krajčí.** Electronic structure and stability of quasicrystals: Quasiperiodic dispersion relations and pseudogaps . *Physical review letters*. 1992, Vol. 68(15), pp. 2321-2324.
37. **W. Hume-Rothery, B. R. Coles.** The transition metals and their alloys. *Advances in Physics*. 1954, Vol. 3(10), pp. 149-242.
38. **Jones, H.** The phase boundaries in binary alloys, Part 2: The theory of the  $\alpha$ ,  $\beta$  phase boundaries . *Proceedings of the Physical Society* . 1937, Vol. 49(3), pp. 250-257.
39. **T. Fujiwara, T. Yokokawa.** Universal pseudogap at Fermi energy in quasicrystals. *Physical review letters*. 1991, Vol. 66(3), p. 333-336.
40. **G. T. De Laissardière, D. Nguyen-Manh, D. Mayou.** Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides. *Progress in materials science* . 2005, Vol. 50(6), pp. 679-788.
41. **Dubois, J.-M.** Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys. *Chem. Soc. Rev.* 2012, Vol. 41(20), pp. 6760–6777.
42. **Belin-Ferré, E.** *Surface properties and engineering of complex intermetallics*, Singapore : Book series on CMAs, 3, World Scientific, 2010.
43. **Burkov, S. E.** Enforcement of matching rules by chemical ordering in the decagonal AlCuCo quasicrystal . *Physical Review B* . 1993, Vol. 47(18), pp. 123-25.
44. <http://www.vasp.at/>
45. **Villaseca, Sebastián Alarcón.** *Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt: structure atomique et électronique et absorption*. Nancy, France, 2011.
46. **G. T. de Laissardiere, D. Mayou.** Clusters and localization of electrons in quasicrystals . *Physical Review B*. 1997, Vol. 55(5), pp. 28-90.
47. **J. Friedel, F. Denoyer.** Les quasicristaux de AlLiCu comme alliages de Hume Rothery. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 1987, 305(3), 171-174.
48. **M. Krajčí, J. Hafner, M. Mihalkovič.** Electronic structure and transport properties of decagonal AlCuCo alloys . *Physical Review B*. 1997, Vol. 56(6), p. 3072-3085.
49. **G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh, L. Magaud, J. P. Julien, F. Lackmann, D. Mayou,** Electronic structure and hybridization effects in Hume-Rothery alloys containing transition elements, *J. Phys.Rev. B*, 1995, **52** 7920.
50. **F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Y. Grin.** Charge decomposition analysis of the electron localizability indicator: a bridge between the orbital and direct space representation of the chemical bond . *Chemistry-A European Journal*. 2007, Vol. 13(20), p. 572.
51. **Clark, S. J.** First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* . 2005, Vol. 220, pp. 567-570.
52. **J. M. Dubois, E. Belin-Ferré.** *Chapitre 7 and 10, Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications* . 2007.

## 7. Chapitre

### La dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> : expériences et simulations

#### I. Introduction

Nous avons étudié la dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> par des expériences de diffusion des neutrons et des rayons X et des simulations de dynamique de réseau avec l'approximation harmonique. Expérimentalement, nous avons mesuré les courbes de dispersion et la distribution d'intensité des phonons. Nos mesures INS ont été faites sur des spectromètres 3-axes comme IN22 à l'ILL. Elles ont été complétées par des mesures de diffusion inélastique des rayons X sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF. Ces mesures donnent la distribution d'intensité,  $S(\vec{Q}, \omega)$  de l'excitation du réseau en fonction de l'énergie  $\hbar\omega$  pour un vecteur d'onde  $\vec{Q}$ . Ainsi la diffusion inélastique des neutrons et des rayons X donne une signature expérimentale de la dynamique de réseau. De nos simulations nous calculons aussi la distribution de l'intensité des modes de vibration. La comparaison de la dispersion et des coupes sur la distribution de  $S(\vec{Q}, \omega)$  sera un critère très important pour la validation des simulations et aussi pour la compréhension des mesures. L'étude de la dispersion des phonons dans une direction donnée est une condition nécessaire pour ensuite poser les bases de notre discussion sur la compréhension de la relation entre l'arrangement atomique et la dynamique de réseau via la propagation des phonons.

Dans ce chapitre, nous aborderons les mesures de diffusion inélastique des neutrons et des rayons X sur l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. En parallèle nous introduirons les simulations en commençant par la dynamique de réseau avec l'approximation harmonique. L'objectif de nos investigations expérimentales et numériques a été la caractérisation de la propagation des phonons et notamment l'estimation de la durée de vie des phonons. Dans un second temps, nous donnerons des explications sur les processus permettant de rendre compte de la réduction du temps de vie des phonons en regardant l'effet de la symétrie et/ou du désordre dans la structure et aussi de la température.

#### II. La dynamique de réseau harmonique pour le calcul des phonons

Une méthode directe du calcul des phonons implique de travailler sur des super-maillages. La méthode conduit à la détermination complète de la matrice dynamique. Cette approche est implémentée dans le logiciel PHONON développé par K. Parlinski (1) et couramment utilisé à l'ILL. Les étapes de notre calcul de dynamique de réseau par cette méthode et appliquées à l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> sont:

- i. Une optimisation de la maille élémentaire.
- ii. Construire la super-maille qui permet d'inclure toutes les interactions interatomiques. Idéalement il faut un cube de 10 Å de côté.
- iii. Déterminer la structure à l'équilibre de la super-maille, pour cette étape le code VASP a été utilisé. Nous calculons l'énergie du système « *single point* » dans son état fondamental.
- iv. Générer l'ensemble des structures pour lesquelles chaque atome non cristallographiquement équivalent est déplacé le long des directions non équivalentes dans l'espace, soit  $3N_{\text{atomes}}$  déplacements si  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes non équivalents.
- v. Calculer les forces interatomiques pour chacun des déplacements et dans chacune des directions. Nous avons appliqué la symétrie du cristal pour restreindre le nombre de déplacements nécessaires et ainsi diminuer le temps de calcul.
- vi. Construire la matrice dynamique à partir de ces forces, des amplitudes des déplacements atomiques et de la symétrie du système.

- vii. Diagonaliser la matrice dynamique pour chaque valeur de  $\vec{q}$ , pour extraire les fréquences et vecteurs propres des modes normaux.

Les solutions de la matrice dynamique sont des couples (fréquence, vecteur propre *i.e.* la polarisation du mode de vibration) pour un vecteur d'onde donné. Ces deux entités caractérisent les modes normaux du système. Les fréquences de vibration obtenues doivent être supérieures ou égales à zéro. Il est important de repérer le signe des fréquences, car la présence des fréquences négatives est l'indication de problèmes numériques ou physiques. Dans ce cas nous pouvons renseigner sur :

- i. La structure dite à l'équilibre est métastable et l'un des déplacements atomiques conduit le système vers une autre structure stable. Nous passons dans un autre minimum de la surface d'énergie potentielle.
- ii. La structure à l'équilibre n'est pas suffisamment bien optimisée et les forces résiduelles sont encore importantes. Pour se convaincre de ce problème, il est nécessaire de vérifier les forces résiduelles sur chaque atome à la fin de l'optimisation de la structure, présentées dans le fichier OUTCAR de VASP. L'amplitude de ces forces doit être mieux que le centième dans l'unité (eV/Å).
- iii. Les forces de rappel sur les atomes déplacés doivent être de l'ordre de 0,5 eV/Å pour un déplacement de 0,05 Å. D'ailleurs la force de rappel associée à l'atome déplacé doit être plus élevée que les forces interatomiques sur les autres atomes de la structure. Généralement un facteur 10 entre la force de rappel et les forces interatomiques résiduelles est observé.
- iv. La super-maille ne contient pas toutes les interactions interatomiques, ce qui peut être le cas lorsque les forces électrostatiques sont importantes ou bien que la taille de la super-maille n'est pas assez grande.

La résolution de l'équation aux valeurs propres de la matrice dynamique permet de déterminer des observables caractéristiques des propriétés dynamiques, comme la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  et la densité des états de phonons GVDOS dont les principes et les formules sont référencés dans le chapitre (2).

### **1. Le calcul d'énergie et l'optimisation de géométrie**

A présent nous introduisons les simulations sur la dynamique de réseaux pour l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, en veillant à respecter les notions que nous avons introduites précédemment. Tout d'abord nous avons travaillé sur le premier modèle (HS) de la phase orthorhombique de l'alliage intermétallique complexe o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> en référence au chapitre (6).

D'abord nous construisons une super-maille dans laquelle toutes les interactions atomiques sont prises en compte. Dans notre calcul, nous avons multiplié les paramètres de la maille élémentaire par les facteurs (2, 1, 1) respectivement pour (x, y, z) pour la construction de notre super-maille. Nous avons posé un facteur 2, car nous devons rééquilibrer le poids de la direction *a* par rapport aux deux autres directions de l'espace réel. Ainsi notre super-maille a une taille de 16.316 Å, 12.342 Å, 14.452 Å, (*a*, *b* et *c*). L'optimisation des coordonnées atomiques dans la super-maille a été la première étape sur cette structure en référence aux points i à ii introduits précédemment. Nous avons utilisé le code VASP pour faire l'optimisation et le calcul d'énergie. Les calculs des forces ont été faits avec le code VASP en fonction de tous les déplacements non équivalents définis avec le logiciel PHONON dans la super-maille. Avec PHONON, nous avons estimé la matrice dynamique, puis les fréquences et vecteurs propres, références aux points iii et vi.

### **2. Calcul de dynamique de réseau avec la DFT**

Les composantes de la matrice dynamique dépendent des constantes des forces. Nous devons donc évaluer les forces en lien avec les interactions atomiques (référence points iii et iv). Pour cela, nous déplaçons les atomes les uns après les autres dans la structure suivant les trois directions, un déplacement positif et un second négatif pour chaque direction de l'espace. Dans un calcul sur o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, il y a 228 = 6×38 déplacements, qui ont été nécessaires. Car il y a 6 déplacements pour chaque atome. Et nous avons 38 positions atomiques non équivalentes dans la maille primitive. Ci-dessous nous présentons le

calcul des forces sur un atome de référence à la position d'équilibre (en coordonnées fractionnaires) : (0.000000 0.003279 0.819072).

Nous donnons aussi les 6 déplacements effectués sur ce premier site contenant un atome d'aluminium. Nous donnons également les forces de rappel pour le repositionnement à la position d'équilibre de cet atome. La cause de ce déséquilibre est le déplacement de l'atome Al. en +/- x puis en +/- y et en fin en +/- z.

Déplacements (x y z) - (rlu)			/	Forces de rappel (f <sub>x</sub> , f <sub>y</sub> , f <sub>z</sub> ) - (eV/Å)		
0.001831	0.000000	0.000000	/	-0.321880	-0.041026	-0.037495
-0.001831	0.000000	0.000000	/	0.320924	-0.041009	-0.037492
0.000000	0.002396	0.000000	/	-0.000686	-0.438616	-0.038317
0.000000	-0.002396	0.000000	/	-0.000538	0.435611	-0.042042
0.000000	0.000000	0.002097	/	-0.000515	-0.043768	-0.252358
0.000000	0.000000	-0.002097	/	-0.000524	-0.047314	0.266314

Les déplacements totaux suivant une direction donnée sont établis en fonction d'un facteur de déplacement égal à 0.03 Å dans notre calcul. Le déplacement est faible car nous sommes dans l'approche harmonique. Le retour de l'atome à sa position d'équilibre est permis par l'application d'une petite force de rappel pour le remettre dans un minimum local du potentiel. Ici nous voyons que les forces de rappel sont de l'ordre de quelques dixièmes de meV/Å, cela indique que les calculs de ces forces sont corrects. D'ailleurs pour les autres atomes, non présentés ici, les forces sont plus faibles pour ce calcul, le facteur 10 est observé (référence iii). Pour effectuer ce calcul, nous utilisons le code VASP.

Le calcul de ces forces de rappel permet de construire le fichier HFILE lequel sera lu dans PHONON. Ainsi nous pourrions construire la matrice dynamique. Puis la diagonalisation de cette matrice permet de déduire la densité de phonons et le facteur  $S(\vec{Q}, \omega)$ .

Nous avons également étudié la dynamique de réseau pour cet approximant en utilisant des potentiels de paires semi-empirique oscillant. Dans la suite nous présentons la méthode de « *Force Matching* » pour construire ce champ de force puis leurs caractéristiques.

### 3. Champ de force

Il existe une autre approche dite classique dont la base est un champ de force avec des potentiels empiriques pour étudier la dynamique de réseau. Pour déterminer ce type de potentiel dans un système, il existe une méthode : « *Force matching* ». Cette méthode s'appuie sur différents principes que nous introduisons.

À partir des données (forces, énergies et contraintes) obtenues par la méthode de *force matching* dans les structures de référence, nous développons les paramètres pour décrire mathématiquement les potentiels d'interaction atomique. Donc il faut poser des potentiels de départ et échantillonner ces potentiels sur plusieurs centaines de points pour appliquer une interpolation « *spline* ». La fonction d'interpolation de ces potentiels sera alors optimisée par la méthode de fit et une convergence du résultat détecté avec la méthode « *non-linear least square* ». Cette étape est importante car elle permettra de définir des potentiels adaptés lesquels reproduisent les données de référence, comme l'énergie du système et les forces atomiques. La fonction à minimiser est une somme pondérée des déviations entre les données de référence, dénotées par l'indice 0 ci-dessous et les données calculées à partir du potentiel effectif que nous adaptons.

$$Z = Z_F + Z_C \quad (7-1)$$

$$Z_F = \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{\alpha=x,y,z} W_j \frac{(f_{j,\alpha} - f_{0,j,\alpha})^2}{f_{0,j}^2 + \epsilon_j} \quad (7-2)$$

$$Z_C = \sum_{k=1}^{N_C} W_k \frac{(A_k - A_{0,0})^2}{A_{0,k}^2 + \epsilon_k} \quad (7-3)$$



Le premier terme noté  $Z_F$  représente la contribution des forces atomiques  $f_i$ . Et  $Z_C$  représente les contributions autres comme les énergies. Les dénominateurs des fractions assurent que la fonction à minimiser mesure les dérivations relatives des données de référence et du potentiel de départ, à une certaine limite que nous définissons avec le terme  $\varepsilon_k$ .

Pour mener à bien ces étapes sur l'extraction d'un potentiel sur un jeu de structure de référence, il existe le programme « *potfit* » développé à l'institut de Stuttgart « *Theoretical and Applied Physics* » (2). Ce programme permet de mettre en place cette méthode de « *force matching* ». Potfit optimise les paramètres d'un jeu de potentiels par rapport à un ensemble de données de référence. Il est constitué de deux parties indépendantes. La première met en œuvre un modèle de potentiel paramétrique. Il est possible de prendre une liste de paramètres et de potentiels et nous calculons la fonction à minimiser *i.e.* dépendant des forces, des énergies sur les données de référence. La seconde partie met en œuvre un module de minimisation « *non-linear least square* », utilisant une combinaison d'un algorithme de gradient conjugué, voir la référence de M. J. D. Powell (3) et un algorithme dit « *annealing stochastic* » développé par A. Corana et *al.* (4). Cette partie ne traite pas en détails le potentiel, mais elle est seulement appliquée sur une liste de paramètres sur le potentiel de départ. L'architecture du programme permet ainsi facilement de remplacer la partie dépendante du potentiel par une autre différente.

Il n'y a aucun procédé systématique pour obtenir le bon jeu de potentiel, c'est pour cela que des tests sur différents types de potentiels et/ou de paramètres est aussi une dernière étape très importante. Il faut noter que la difficulté augmente pour des systèmes à plusieurs éléments. Mais ces dernières années de grand progrès ont été obtenus sur les calculs des champ de force pour décrire les interactions du type Al-TM.

#### 4. Les potentiels pour les interactions du type Al-TM

Le développement d'un champ de force dans les approximants Al-Co a été un outil très important pour ma thèse. Tous d'abord, nous rappellerons les potentiels qui existent sur ces composés. Puis nous introduirons les potentiels de paires semi-empiriques oscillants que nous avons utilisés.

Au départ il y a les travaux réalisés par R. Philips et *al.* (5). Ces travaux ont permis de donner la direction sur les développements des potentiels dans les systèmes Al-Co. R. Philips et ses collègues ont définis un ensemble de potentiels de paire semi-empiriques pour des systèmes Al-Co. Ces potentiels dépendent d'un ensemble de paramètres qui ont été déterminés à partir des données expérimentales et/ou des calculs ab-initio. Nous disons que ce sont des potentiels semi-empiriques (SE). Les potentiels de R. Philips négligent les interactions directes entre les orbitales d-d, bien que les interactions entre les orbitales d-d obtenues par un moyennage sur un nuage d'électrons soient incluses.

J. A. Moriarity et *al.* (6) ont développé par la suite des potentiels interatomiques notés « *Generalized Pseudopotential Theory - GPT* » pour les alliages Al-TM. Ces potentiels incluent les interactions de type sp, sp-d et aussi entre les orbitales d-d dans la DFT. Il est important de mentionner qu'il y a un minimum profond dans les potentiels GPT pour l'interaction Co-Co qui n'est pas présent dans les potentiels semi-empirique de R. Phillips. L'explication porte sur la négligence des interactions des orbitales d-d dans les potentiels (SE). L'introduction des interactions hybrides du type sp-d des orbitales dans les potentiels de paires GPT est responsable en partie des oscillations fortes de ces potentiels.

Dans le système Al-Co, il y a une approche alternative adaptant les interactions de paires, en incorporant les oscillations de Friedel dans les interactions du type Al-TM. Cette approche est particulièrement efficace. Nous avons fait toutes nos études numériques avec ces potentiels de paires semi-empiriques oscillant. L'approche considère seulement les termes de paires dans l'expression de l'énergie totale (voir Equ. (7-4)).

$$E_p(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{\text{atomes}}}) = \sum_n \sum_{i < j} v_2^{\alpha\beta}(|\vec{R}_j - \vec{R}_i - \vec{n}|; \Omega, x) \quad (7-4)$$

Dans cette expression, l'énergie dépend du volume atomique  $\Omega$  et  $x$  est la fraction de cobalt dans le système. Ici  $\vec{n}$  dénote le vecteur de maille et les termes  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{\text{atomes}}}$  sont les composantes des  $N_{\text{atomes}}$  atomes dans la maille. Enfin les indices  $\alpha$  et  $\beta$  indiquent le type d'interaction, soit Al-Al, Al-Co

ou Co-Co. Ce nouveau jeu de potentiels avec les oscillations de Friedel sont appelés « des potentiels de paires oscillants empiriques » (voir Equ. (7-5)).

$$V_2^{\alpha\beta}(r) = \frac{c_1}{r^{\eta_1}} + \frac{c_2}{r^{\eta_2}} \cos(k_* r + \phi_*) \quad (7-5)$$

Dans l'équation ci-dessus, nous avons présenté le potentiel de paire entre les éléments  $\alpha$  et  $\beta$ . Les six paramètres, y compris  $k_*$ , ont été déterminés indépendamment pour chaque paire d'interaction  $\alpha$ - $\beta$ . Dans de tels systèmes, les différences d'énergie entre les structures sont souvent contrôlées par les secondes et les troisièmes interactions de plus proche voisins en raison des oscillations de Friedel. Nous pouvons les attribuer comme permettant la stabilisation de la structure par le processus de Hume-Rothery. Car il est nécessaire d'améliorer la force d'interaction entre les atomes et pour cela nous introduisons des états hybrides à la surface de Fermi. Pour mieux comprendre les notions physiques derrière les termes de ces potentiels, il faut se reporter aux travaux de Pettifor section 6.6 (7). Pour résumer cet article, il est dit que la répulsion à courte portée est définie par le premier terme de l'équation (7-5). Le potentiel à moyenne portée de type premier voisin ainsi que la partie oscillante pour décrire les interactions à longue portée sont déterminés par le deuxième terme de l'équation (7-5). Les poids de ces deux termes sont relatifs et ils sont ajustés par les paramètres  $\eta_1$  et  $\eta_2$ .

Une solution qui a été adoptée pour obtenir ces potentiels de paires pour Al-TM a été proposée par la méthode de « *force matching* » et la DFT sur le matching énergie/forces. La méthode de force matching a impliqué un grand nombre de calculs DFT sur des géométries différentes et une large gamme de températures. Ensuite les informations notamment sur l'énergie et les forces sont utilisées pour adapter le mieux possible les forces dérivées de ces potentiels avec les données et les calculs DFT. Les forces et les énergies dans les structures de référence sont calculées avec VASP. Pour des quasicristaux, cela signifie que nous devons utiliser les approximants périodiques comme structures de références. Comme l'approche ab-initio est limitée à quelques centaines d'atomes, il faut prendre des approximants présentant un nombre faible d'atomes dans la maille. Pour les systèmes étudiés dans ma thèse, les approximants o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> (102 atomes dans la maille unitaire) et Y-AlNiCo (32 atomes dans la maille unitaire) ont un nombre d'atomes faible dans la maille. Ainsi les potentiels de paires ont pu être définis pour décrire les interactions Al-TM dans ces systèmes. Ce travail pour obtenir des potentiels de paires semi-empirique oscillants pour décrire les interactions dans les approximants o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> et Y-AlNiCo, est le travail de Marek Mihalkovič dans le cadre de notre collaboration sur les simulations dans ces approximants.

Les potentiels de paires semi-empiriques oscillants ont été utilisés avec succès sur des alliages métalliques présentant une structure complexe comme le quasicristal Zn-Mg-Sc et l'approximant périodique 1/1 ZnSc en référence à l'article de M. de Boissieu et *al.* (8). Cet article a montré pour la première fois que ces potentiels utilisés sur des calculs de dynamique de réseau présentaient un excellent accord avec les données expérimentales. Les potentiels GPT ont plutôt été utilisés pour décrire les interactions dans le composé Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> car dans ce cas l'interaction entre les atomes de Co voisins est importante notamment pendant la relaxation de la structure. P. Brommer et F. Gähler (9) ont développé des potentiels EAM à partir du programme potfit pour décrire les interactions Al-Al, Al-Co et Co-Co dans la phase décagonale AlNiCo. Leurs potentiels ont été utilisés dans les simulations de diffusion de l'aluminium à haute température dans la phase décagonale AlNiCo (10).

Les potentiels de paires semi-empiriques oscillants pour décrire les interactions Al-TM dans l'approximant Al-Co ont été utilisés avec succès dans nos simulations (Figure 7-1). Nous avons appliqué ces potentiels dans la dynamique de réseau en premier lieu puis dans la dynamique moléculaire en posant un rayon de cut-off à  $r_{\text{cut-off}} = 7 \text{ \AA}$ . Cette valeur de cut-off est suffisante pour prendre en compte les interactions. Le cut-off est de l'ordre de la moitié de la taille de la super-maille utilisé pour nos simulations. À ce rayon de cut-off, le potentiel et sa dérivée sont nuls pour chaque paire d'interaction comme observé dans la figure (Figure 7-1). Pour cela nous avons appliqué une fonction (type exponentielle) pour ramener le potentiel et sa dérivée à zéro à  $7 \text{ \AA}$ .

Avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants, le premier minimum à faible distance rend compte de l'interaction de premier voisin. Nous avons des oscillations pour  $r > 3 \text{ \AA}$  ce qui correspond à l'interaction des atomes éloignés. Dans nos potentiels il y a un minimum dans le potentiel

Al-Co à 2.41 Å. Il est intéressant de rappeler que dans la structure il y a de nombreuses interactions Al-Co, en référence aux plans atomiques dans la figure (6-12) dans le chapitre (6). Cette interaction Al-Co et notamment ce 1<sup>er</sup> minimum rend compte de la stabilité de la structure et par conséquent de l'énergie du système. Il y a les interactions Al-Al entre les atomes dans les clusters de jonction. Nos potentiels montrent un minimum pour cette interaction de l'ordre de la distance entre ces paires Al-Al. Les interactions de premiers voisins Co-Co n'existent pas dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, donc le pseudo-minimum sur la courbe bleu ne donne pas d'instabilité dans les calculs.

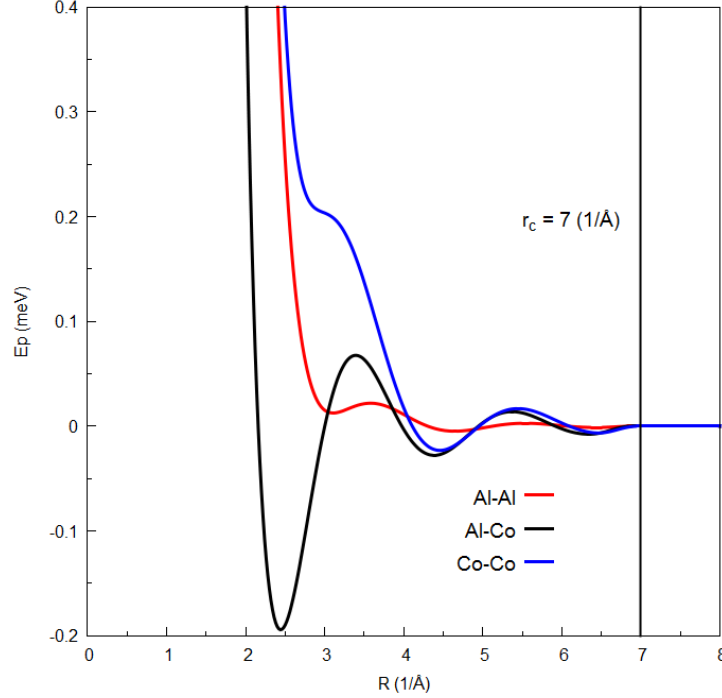


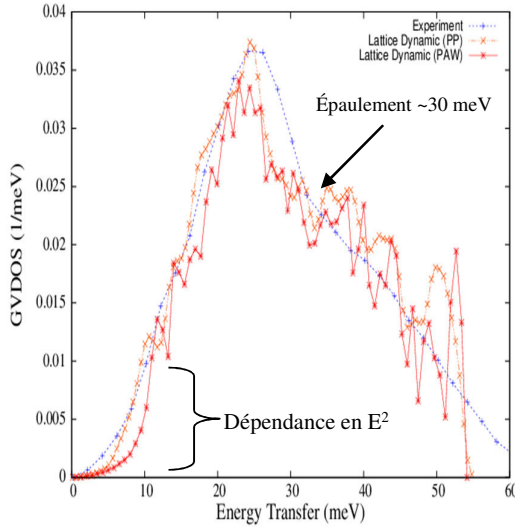
Figure 7-1 : Potentiels de paires semi-empiriques oscillants pour les couples Al-Al, Co-Co et Al-Co, avec le rayon de coupure,  $r_c = 7$  Å qui implique que le potentiel et sa dérivée sont nuls. Ces potentiels ont été utilisés pour o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

Les calculs de dynamique de réseau avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants ont nécessité la détermination des constantes de forces pour définir la matrice dynamique. Nous avons résolu le problème aux valeurs propres de la matrice dynamique en utilisant la routine ZHEEV dans la bibliothèque LAPACK pour un maillage à l'intérieur de la première zone de Brillouin dense (4×4×4). Il est important de prendre en considération un maillage fin de la zone de Brillouin pour obtenir un bon échantillonnage, mais pas trop fort pour limiter la durée du calcul. Ainsi nous obtenons  $3N_{\text{atomes}}$  valeurs propres réelles pour  $\omega_i^2(\vec{q})$ . Les valeurs propres (fréquences) sont positives dans notre calcul car nous avons travaillé sur la super-maille que nous avons optimisé avec VASP. Pour chacune de ces valeurs, nous déduisons le vecteur propre normalisé  $u_{ij}(\vec{q})$ . Par la suite nous utiliserons une approche statistique sur ces fréquences propres pour évaluer la densité des états et le facteur  $S(\vec{Q}, \omega)$  en fonction des valeurs et vecteurs propres.

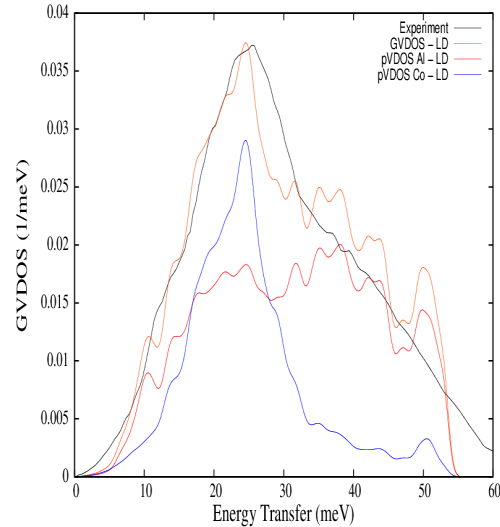
### III. Comparaison des simulations et des expériences

Nous comparons la densité généralisée des états vibrationnels (GVDOS). Les deux méthodes numériques se rapportent à une description des interactions quantique, avec la DFT et avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants (champ de force). Dans les deux cas nous sommes dans l'approximation harmonique. Nous savons que les calculs DFT même pour des structures complexes est une méthode robuste. Dans les figures ci-dessous nous comparons le calcul de la GVDOS issu de ces deux méthodes, nous avons également tracé la GVDOS mesurée par M. Mihalkovič et al. (11) dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

Dans la figure (7-2) nous remarquons une dépendance en  $E^2$  clairement dans la gamme d'énergie de 0 meV à 10 meV qui se poursuit jusqu'à 25 meV qui est la limite des modes acoustiques. Le maximum de la densité des états est atteint pour une valeur de 25 meV. Cette limite en énergie correspond au maximum des branches acoustiques, généralement des branches longitudinales. Enfin l'épaulement autour de 30 meV est observé. Il y a des différences entre les courbes calculées et expérimentales pour des énergies supérieures à 25 meV. La partie à faible énergie correspondant au régime acoustique est la plus importante, car elle représente la dynamique de réseau décrivant les phénomènes de transport. Dans la figure (7-3) nous montrons que ces états de phonons qui impliquent les atomes d'aluminium sont présents sur tout le spectre. Les états liés aux Co sont centrés sur le pic maximum de 25 meV. Les modes de vibrations des mouvements des atomes Al sont présents sur tout le spectre.



**Figure 7-2 :** Comparaison de la GVDOS de la dynamique de réseau avec la DFT et classique sur le modèle HS et les mesures expérimentales (11). Il y a un bon accord.

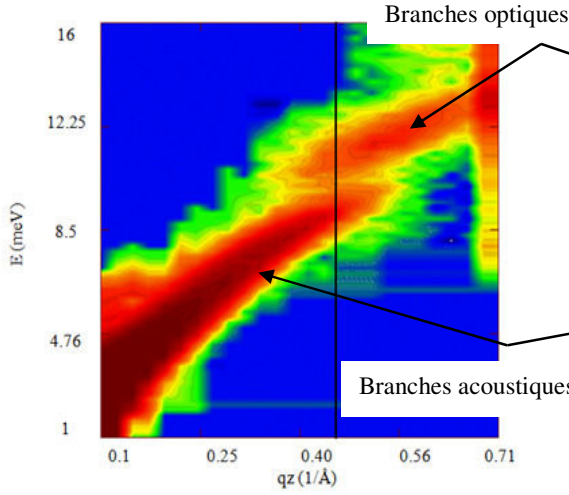


**Figure 7-3 :** GVDOS obtenue par une expérience sur TOF (11) et les calculs sur modèle HS de la GVDOS et pVDOS Al et Co. Les modes de vibrations à basse énergie concernent surtout Al.

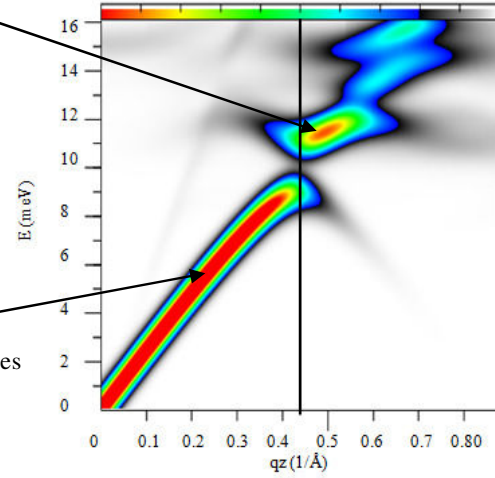
Nos mesures expérimentales INS sur l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, ont été faites sur le spectromètre IN22 à l'ILL à  $k_f$  fixé à 2.662 Å<sup>-1</sup>. Nous avons utilisé un monochromateur et analyseur en graphite (PG002). Ces mesures ont permis de produire les courbes de dispersion des phonons,  $S(\vec{Q}, \omega)$ , (Figure 7-4). Nous avons aussi calculé les mêmes courbes de dispersion avec les simulations (Figure 7-5).

Nous commençons par mesurer la distribution de  $S(\vec{Q}, \omega)$  pour les phonons polarisés [100] et se propageant dans la direction [001]. Il s'agit des branches de phonons partant du pic de Bragg (400) et dans la direction donnée par le pic de Bragg (402). Les calculs ont montré un large gap en bord de ZB (0.43 Å<sup>-1</sup>). D'ailleurs ce gap a été aussi observé sur les mesures INS et la comparaison montre que les calculs avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants sont en accord (Figure 7-4 et Figure 7-5).

Les branches acoustiques et optiques sont clairement visibles. Le gap entre les deux branches en bord de ZB est également reproduit dans le calcul. En résumé, cette première comparaison nous permet de valider le jeu de potentiel de paires Al-TM pour l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Les petites différences sur la densité des états vibrationnels et les courbes de dispersion semblent très faibles par rapport à l'approche quantique. Cette validation des potentiels de paires est l'une des clés qui nous permettra par la suite de faire les simulations de dynamique moléculaire classique.



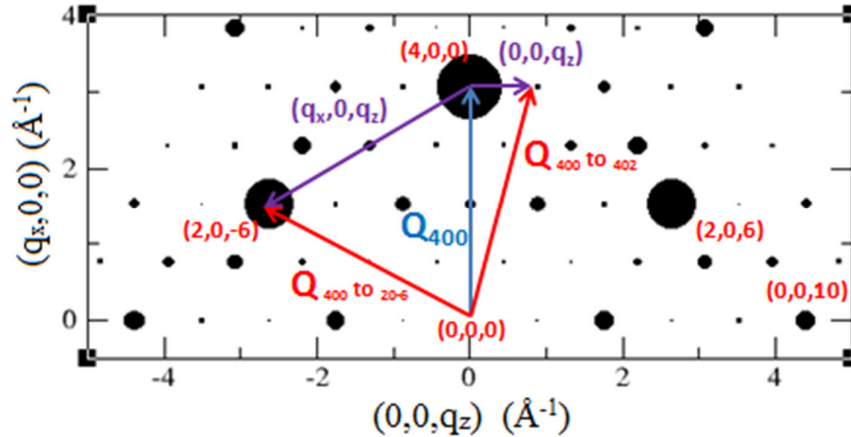
**Figure 7-4 :** Courbe de dispersion de (400) et (402) mesurée sur un trois-axes (IN22 – ILL), en résolution standard ( $\Delta E = 1$  meV) donc correspond à la largeur des modes acoustique et optique.



**Figure 7-5 :** Courbe de dispersion de (400) et (402), des calculs de dynamique de réseau avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants sur le modèle HS, le calcul est convolué à une gaussienne de 1 meV (résolution).

#### IV. Les mesures TAS et la dynamique de réseau

Dans ce paragraphe nous présentons une analyse des courbes de dispersion autour du pic de Bragg (400). Nous avons mesuré et calculé la propagation des phonons dans les directions de haute symétrie  $(0,0,q_z)$  et de basse symétrie  $(q_x,0,q_z)$ , voir la figure (7-6). Le pic de Bragg (400) est très intense et sa position à  $3.021 \text{ \AA}^{-1}$  n'est pas trop éloignée pour les mesures sur le spectromètre thermique IN22.



**Figure 7-6 :** Intensités des pics de Bragg dans le plan de diffusion  $[100]$ - $[001]$  calculé pour le rayonnement X. Les aires des points sont proportionnelles au facteur de structure élastique nucléaire. Nous observons une grande différence dans l'intensité des pics entre la direction pseudopériodique ( $q_x$ ) et pseudo-quasipériodique ( $q_z$ ), parce que la série de plans (P et F) diffractent selon  $q_x$ .

##### 1. La courbe de dispersion dans la direction pseudo-quasipériodique et de haute symétrie

De nos mesures TAS, nous avons tracé la courbe de dispersion dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. Et nous l'avons comparé à nos calculs de dynamique de réseau (classique), voir figure ci-dessous.

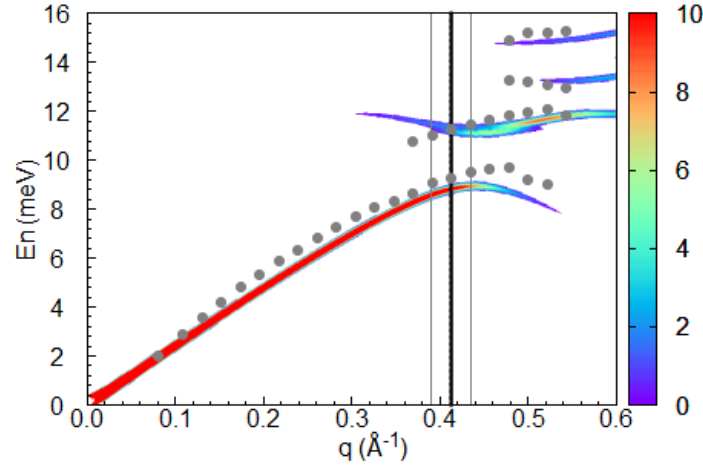


Figure 7-7 : Comparaison de la dispersion des phonons (400)-(402) entre la simulation de dynamique de réseaux (classique) sur le modèle (HS) avec (courbe en couleur) et les mesures expérimentales (TAS) avec (points). Les lignes verticales sont des spectres des phonons à  $q$  constants représenté dans la figure (7-8) panels d), e) et f). Ligne continue noire est le bord de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin ( $0.43 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Dans cette figure (7-7), nous avons reporté les points de mesures expérimentales déduites pour certaines valeurs de  $q$  et des énergies de transfert des modes. Ensuite en comparant les calculs et les mesures expérimentales, nous observons que les branches de dispersion sont bien positionnées en énergie et en moment. Nous avons calculé la pente de la branche TA dans la partie linéaire, *i.e.* à faible  $q$ , elle est de l'ordre de  $28 \text{ meV/\AA}^{-1}$ , soit  $4228 \text{ m/s}$ .

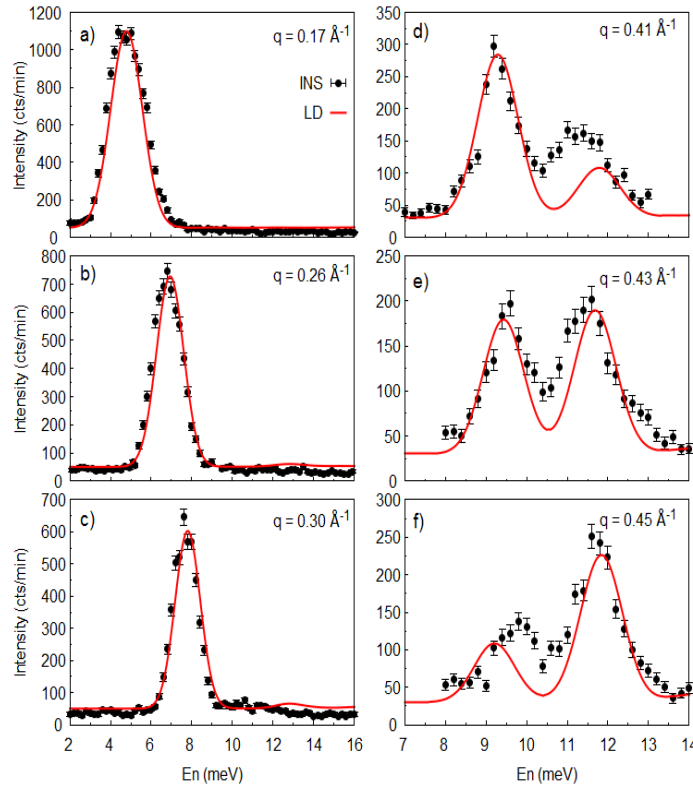


Figure 7-8 : Comparaison des spectres des phonons, (400)-(402) entre les mesures INS et les simulations LD sur le modèle (HS) dans la direction pseudo-quasipériodique ( $q_z$ ). Les spectres calculés ont été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution de l'instrument en ces points de mesure.

La meilleure comparaison entre la mesure INS et le calcul de dynamique de réseau implique les profils des spectres inélastiques en énergie sur plusieurs points  $q$ . Donc nous avons comparé nos mesures et nos calculs sur plusieurs spectres à des points  $q$  équivalents. La figure (7-8) montre la comparaison entre les mesures INS et les calculs classiques sur toute la première zone de Brillouin. Ainsi nous montrons que nos calculs sur le modèle numérique (HS) et les potentiels de paires semi-empiriques oscillants sont bons, car ils reproduisent bien l'évolution de l'intensité du mode acoustique. Il y a un décalage sur les panels d) et f) entre la mesure et le calcul, car le couplage des modes est plus fort dans les mesures. Dans la suite nous nous intéressons aux points en bord de la zone de Brillouin à  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ . Les spectres des phonons montrent clairement un effet d'anti-crossing étendu avec l'ouverture d'un large gap de 2.23 meV. Nos mesures expérimentales montrent le gap et le couplage des modes de phonon ainsi que sur les simulations, voir les panels d), e) et f) de la figure (7-8).

Dans le modèle de dispersion résonant, l'hypothèse sur ce couplage est liée à un anti-crossing des modes de vibrations optiques de basse énergie, ici 10 meV, et la branche acoustique transportant la chaleur. Ces branches de dispersion présentent la même symétrie donc un couplage de ces modes est observé dans la direction de haute symétrie. Cet effet est d'autant plus intéressant que la dispersion du mode optique est faible, donc nous imaginons clairement que cet effet amène à l'augmentation de la résistivité thermique et aussi à la diminution de la conductivité thermique. Ceci n'est encore qu'une hypothèse que nous donnons avec ces premières mesures, mais elle sera par la suite confirmée. En résumé cette première étude expérimentale et numérique de la propagation des phonons dans la direction de haute symétrie  $q_z$ , nous a permis de valider plus précisément nos simulations de dynamique de réseau classique par comparaison directe sur l'intensité des modes de vibrations ( $\vec{Q}, E$ ) des mesures INS.

## 2. La courbe de dispersion dans la direction de basse symétrie

Nous avons mesuré la propagation des phonons du Bragg (400) mais dans une direction de basse symétrie, et suivant la direction du Bragg (206) comme présenté dans la figure (7-6). Nous voulions évaluer l'influence de la symétrie des modes sur la propagation des phonons et si un couplage se faisait encore dans cette direction entre les branches acoustique et optique. Comme précédemment nous avons comparé les mesures aux calculs de dynamique de réseau. Les résultats sur la distribution de l'intensité des mesures sont en accord avec nos calculs classiques (Figure 7-9). Dans le régime linéaire de la dispersion, la branche acoustique a une pente de  $30 \text{ meV/\AA}^{-1}$ , soit 4530 m/s.

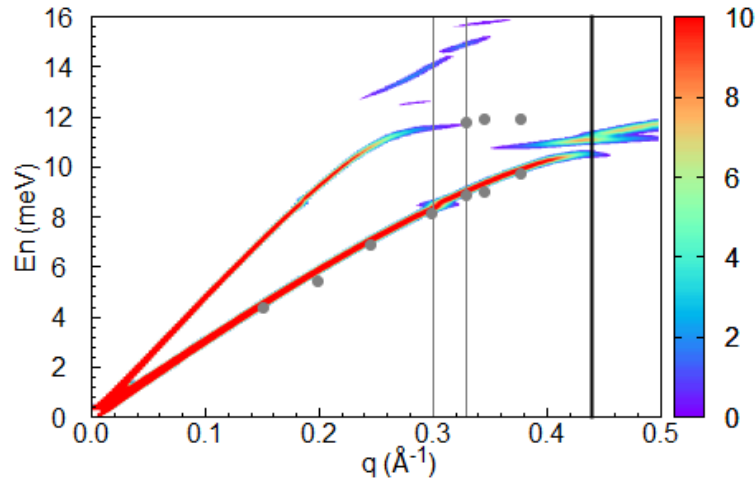
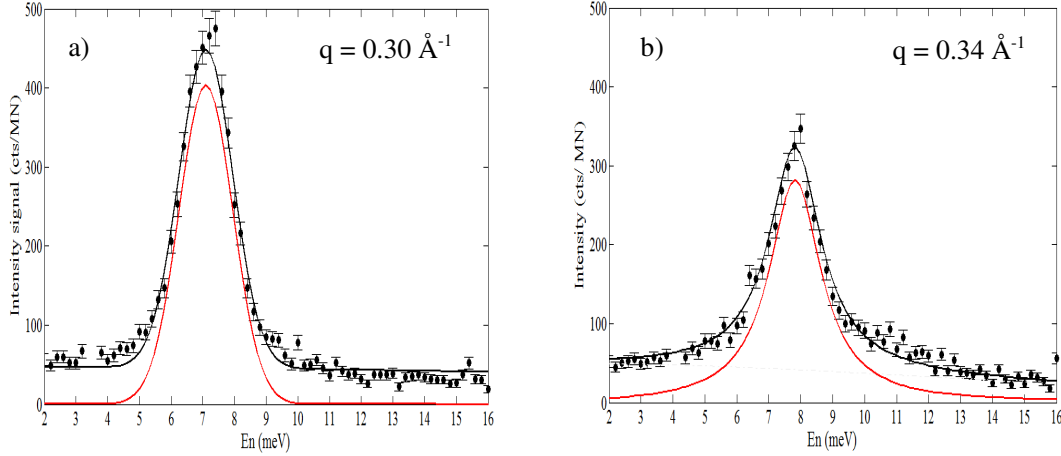


Figure 7-9 : Comparaison de la courbe de dispersion, (400)-(206) dans la direction de basse symétrie, les points de mesures et le calcul LD sur le modèle (HS) classique avec la courbe en couleur, pour la structure de haute symétrie (HS). Les lignes verticales sont les spectres des phonons à  $q$  constants représentés dans la figure (7-10). La ligne continue noire est le bord de la 1<sup>er</sup> zone de Brillouin ( $q = 0.46 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Dans ce régime linéaire, pour  $q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons un profil gaussien pour les pics des phonons, dont la largeur est de l'ordre de 1 meV, donc équivalent à la résolution de l'instrument. Ensuite

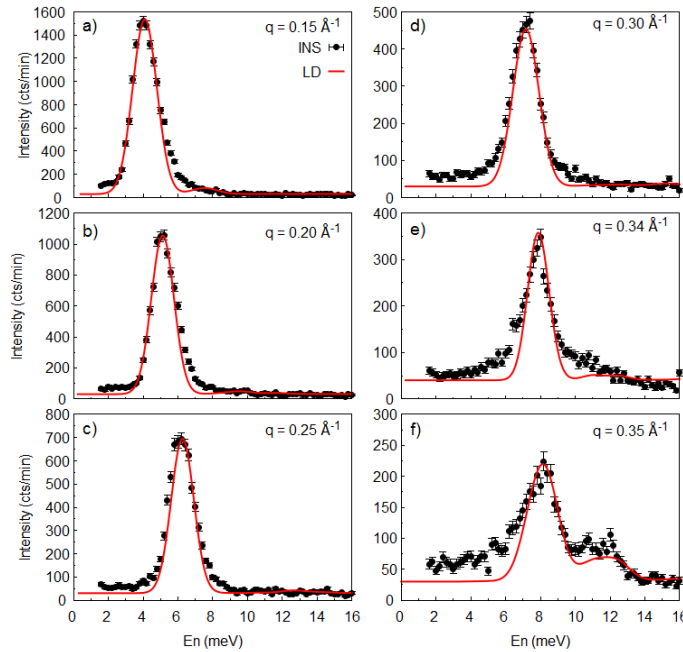


le mode acoustique tend à s'élargir lorsque celui-ci se propage dans cette direction. Ce changement s'observe sur le profil lequel est Gaussien à  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure 7-10-a) puis avec la forme d'un DHO à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure 7-10-b). Ces deux spectres de phonon correspondent aux lignes fines et verticales dans la figure (7-9). Ce changement du profil est bien visible dans la suite avec la comparaison des calculs et des spectres mesurés dans cette direction. Le profil amorti du phonon se retrouve sur plusieurs points de mesures en  $q$  à partir de 8 meV, voir figure (7-11) panels d), e) et f).



**Figure 7-10 :** Le changement de profil dans cette direction de basse symétrie que nous avons observé expérimentalement, a) Gaussien et b) DHO. Ici nous avons fait le fit (en rouge) du phonon avec une fonction Gaussienne (a) et une fonction Lorentzienne (b).

Notre modèle numérique est cohérent dans la partie linéaire, lorsque le profil gaussien est bien marqué. Par la suite, nous voyons que le calcul convolué par la résolution de l'instrument ne rend pas compte de cet effet d'élargissement du phonon acoustique voir figure (7-11) panels e) et f).

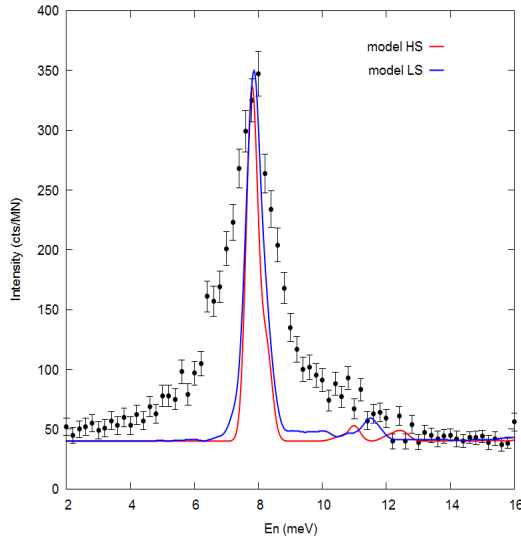


**Figure 7-11 :** Comparaison sur des spectres de phonons (400)-(206) entre les mesures INS et les simulations sur le modèle ordonné dans la direction de basse symétrie. Les spectres calculés ont été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution de l'instrument en ces points de mesure.

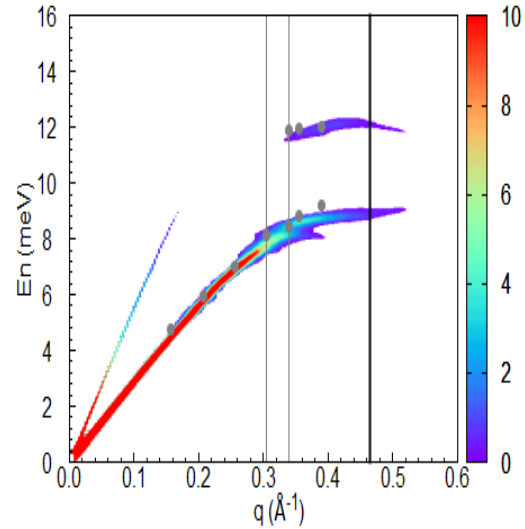


Nous pensons que ce profil est le fait de la présence d'un ou plusieurs modes optiques vers 8 meV. Mais dans nos calculs LD, sur la phase ordonnée il y a un seul mode à 8 meV. Nous avons pensé que cet élargissement serait dû à un désordre de structure dans la maille. Ce désordre pourrait impliquer la présence de modes optiques supplémentaires. Par conséquent nous avons fait les calculs LD classiques dans l'approximation harmonique sur la structure avec du désordre (LS). Notre modèle atomique avec le désordre a été décrit dans le chapitre (6).

Le calcul de dynamique de réseau harmonique sur le spectre de phonon pour cette valeur de  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  ne montre pas l'apparition de mode optique à forte intensité et à basse énergie qui expliquerait le profil et la largeur du spectre mesuré. Néanmoins nous avons observé que la largeur est un peu plus grande pour le mode acoustique dans le calcul sur la structure (LS) que pour la structure (HS) (Figure 7-12). La dispersion dans cette direction est bien reproduite dans le calcul sur la structure désordonnée (Figure 7-13). La branche du mode acoustique est plate en énergie autour de 8 meV. La vitesse de propagation des phonons sur ce mode en bord de ZB est quasi-nulle. Nous n'avons pas observé de couplage du mode acoustique avec les modes optiques de basse énergie dans cette direction. Car l'intensité des modes optiques n'évolue pas ou très peu en comparaison du mode acoustique. Dans cette direction les modes de vibrations n'ont probablement pas la même symétrie. Un effet d'anti-crossing n'est pas possible. C'est pour cela que le mode acoustique s'élargit car il ne se propage plus.



**Figure 7-12 :** Comparaison à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  avec le calcul LD pour les deux modèles, ordonné (HS) et désordonné (LS).



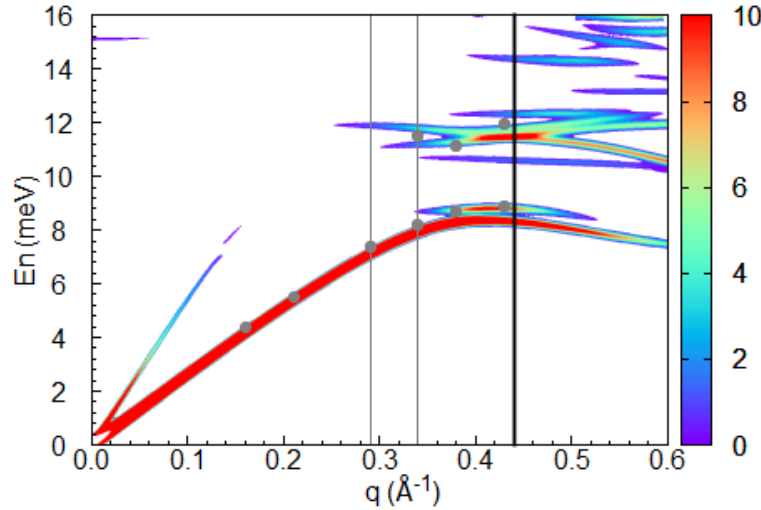
**Figure 7-13 :** Comparaison sur la dispersion pour la structure avec du désordre (courbe en couleur) et les points de mesures INS.

Dans la direction de basse symétrie, nous observons expérimentalement un élargissement du mode acoustique lequel élargissement n'est pas reproduit dans les calculs harmoniques et en tenant compte du désordre. Nous pensons que cet effet est anharmonique. Nos calculs LD sont faits dans l'approximation harmonique à 0 K alors que nos mesures l'ont été à 300 K. Pour la comparaison des mesures avec le calcul nous avons appliqué le facteur de Debye-Waller pour reproduire l'intensité en fonction de la température, mais l'élargissement ne peut en aucun cas être reproduit dans l'approximation harmonique sauf par la présence de modes supplémentaires liés à du désordre dans la structure.

L'effet représente un profil du phonon lorentzien avec des ailes élargies. Il s'agit de la représentation dans l'espace  $(\vec{Q}, \omega)$  d'un oscillateur harmonique amorti (DHO) avec un temps de vie fini. Il n'a été pas observé dans les études expérimentales, que ce soit dans les structures apériodiques comme les quasicristaux ou d'autres CMAs. Mais le modèle désordonné (LS) semble mieux représenter la propagation des phonons que nous avons mesurée au regard du modèle ordonné (HS).

### 3. La courbe de dispersion dans la seconde direction de basse symétrie

Pour étayer cette première observation d'un phonon avec un profil lorentzien, nous avons décidé de mesurer les phonons transverses dans une autre direction  $[0.177\ 0\ -1]$  de basse symétrie. Nous avons comparé la mesure avec nos calculs de dynamique de réseau (Figure 7-14). Dans cette direction nous observons que la branche acoustique est très plate en bord de ZB. Un mode à basse énergie (9 meV) semble être présent à partir de  $q = 0.35\ \text{\AA}^{-1}$  dans nos calculs. Il est possible qu'un mélange de modes soit observé dans cette direction. Enfin un mode optique à 12 meV est clairement identifié sur nos mesures et aussi sur les calculs. Nous n'avons pas observé de couplage entre le mode acoustique et ce mode optique à 12 meV.



*Figure 7-14 : Courbe de dispersion dans la direction  $[0.177\ 0\ -1]$ , les points de mesures et le calcul LD classique avec la courbe en couleur, pour le modèle ordonné. Les lignes verticales sont les spectres des phonons à  $q$  constants représentés dans la figure (7-15) avec les panels a) et b). La ligne continue noire est le bord de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin ( $0.44\ \text{\AA}^{-1}$ ).*

Ici, nous observons les mêmes caractéristiques que dans la première direction de basse symétrie *i.e.* la branche acoustique dans le régime linéaire montre un profil Gaussien équivalent à la résolution expérimentale. Ensuite proche des modes optiques, la branche acoustique est plate et le profil du phonon acoustique est un DHO. Ce profil de DHO est moins marqué que pour la direction précédente.

Dans les figures ci-dessus, nous présentons les points de mesures dans cette 2<sup>nd</sup> direction de basse symétrie et le calcul LD classique. Ici aussi le calcul est correct avec la convolution de la résolution instrumentale avec le profil Gaussien (Figure 7-15-a). Par contre le point suivant de notre mesure à  $q = 0.34\ \text{\AA}^{-1}$ , nous voyons que les ailes du profil DHO pour le spectre mesuré n'est pas représenté par le calcul (Figure 7-15-b). Dans cette direction il y a un petit transfert de poids spectral du mode acoustique au mode optique à 11.5 meV, ceci est observable sur les spectres de la figure (7-15), voir panels b) et c).

Nous avons également calculé la dispersion des phonons dans cette direction pour le modèle présentant du désordre. Notre comparaison (Figure 7-15-d) montre que le profil DHO de la mesure n'est pas reproduit par un mélange de modes entre le mode acoustique et optique. En effet le mode à 9 meV permet de comprendre l'aile sur le profil à droite du phonon acoustique mais il est évident ici aussi que la caractéristique d'un phonon (DHO) entre 5 meV et 7 meV n'est pas représentée par mélange de modes optiques. En résumé l'effet d'amortissement du mode acoustique observé dans les deux directions est bien intrinsèque à la faible symétrie dans la structure. Le désordre dans le second modèle ne permet pas d'expliquer ce profil DHO par un mélange de mode dans l'approximation harmonique. Cette observation est une caractéristique propre à la propagation des phonons dans ces directions. Une analyse plus précise nous permettra de donner la raison de ce changement du profil.

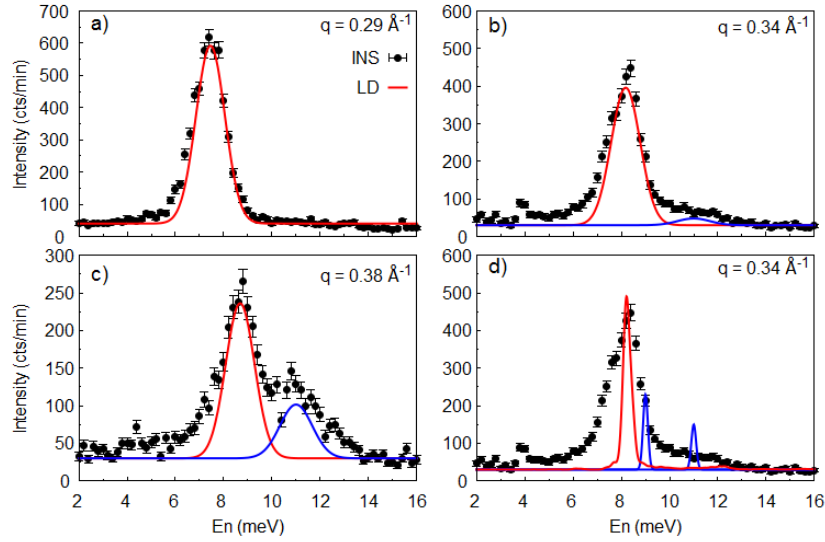


Figure 7-15 : Mesures INS et calculs LD classiques. Pour les panels a), b), c) les calculs sur le modèle ordonné sont convolués par une Gaussienne. d) Mesure INS et calcul LD classique sur la structure avec du désordre et sans convolution. La courbe rouge pour le mode acoustique et bleue pour l'optique dans les panels b), c) et d).

## V. Méthode d'analyse des mesures TAS avec la résolution expérimentale

Pour comprendre mieux les mesures INS, et en particulier le profil des phonons en référence à leurs largeurs, il est nécessaire de faire un traitement précis des données INS mesurées. Il faut prendre en compte la fonction de résolution  $(\vec{Q}, \omega)$ . L'intensité des neutrons en un point précis  $(\vec{Q}_0, \omega_0)$  est donnée par le produit de convolution de la fonction de résolution instrumentale  $R(\vec{Q}, \omega)$  et de la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ , qui contient toutes les informations sur la dynamique dans le système.

Pour l'analyse de nos données INS, nous avons utilisé la procédure suivante : nous faisons la convolution d'un modèle de « cross-section » avec la résolution du spectromètre. De plus, nous prenons en compte la courbure locale de la branche de dispersion, *i.e.* le fait que la résolution en énergie et en moment pour un mode de phonon n'est pas indépendante de la pente. Nous avons utilisé le code RESTRAX pour traiter les mesures INS du spectromètre IN22. Les informations sur la convolution 4D et le code RESTRAX ont été décrites dans le chapitre (4).

Dans cette section, nous présentons nos analyses sur les dispersions des phonons dans les deux directions, de haute symétrie (400)-(402) et de basse symétrie (400)-(206). Une attention particulière a été consacrée aux largeurs des modes TA et aux facteurs de structure dynamique (DSF). Les spectres ont été modélisés avec un modèle DHO pour tous les modes de phonons. La dispersion et la pente de la branche ont été extraites de l'analyse des mesures et utilisées pour calculer la résolution expérimentale.

D'abord les excitations ont été mesurées le long de la direction de haute symétrie *i.e.* la direction pseudo-quasipériodique [001] et près du pic de Bragg de référence (400). Le long de cette direction la courbe de dispersion acoustique se courbe rapidement devenant plate au bord de la zone de Brillouin. La DSF du mode TA disparaît progressivement et dans le même temps la DSF du mode optique située à 11 de meV augmente (Figure 7-16-a). Ce résultat valide le couplage entre le mode acoustique et le mode optique, car le transfert de poids spectral est bien représenté sur les évolutions des DSF. D'ailleurs le transfert est total avec une conservation de l'intensité dans le couplage. La somme des deux contributions  $DSF_{\text{Acoustique}}$  et  $DSF_{\text{Optique}}$  est constante autour de 10 pour les points  $0.3 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ . L'analyse suivante repose sur la description de la largeur intrinsèque du mode acoustique comme une fonction de  $q$ . Nous observons une augmentation légère de la largeur du mode TA à 0.2 meV en bord de ZB (Figure 7-16-b). La largeur du mode TA reste cependant petite comparé à ce qui est observé pour les optiques, dont la largeur est autour de 1 meV. Cette largeur est très faible si nous comparons à la résolution instrumentale de 1 meV, dont nous pouvons extraire une largeur réelle autour de 0.2 meV.

Cette remarque est en accord avec le fait que nous ne sommes pas capables de repérer clairement un élargissement plus grand que  $1/5$  de la résolution de l'instrument (1 meV), soit une largeur plus faible que  $1/5 = 0.2$  meV.

Dans l'annexe (7-1) de ce chapitre, nous présentons les fits 4D avec RESTRAX (lignes en rouge) des données INS (lignes pointées) pour la propagation des phonons avec une polarisation le long de la direction pseudopériodique et se propageant le long de la direction pseudo-quasipériodique [001].

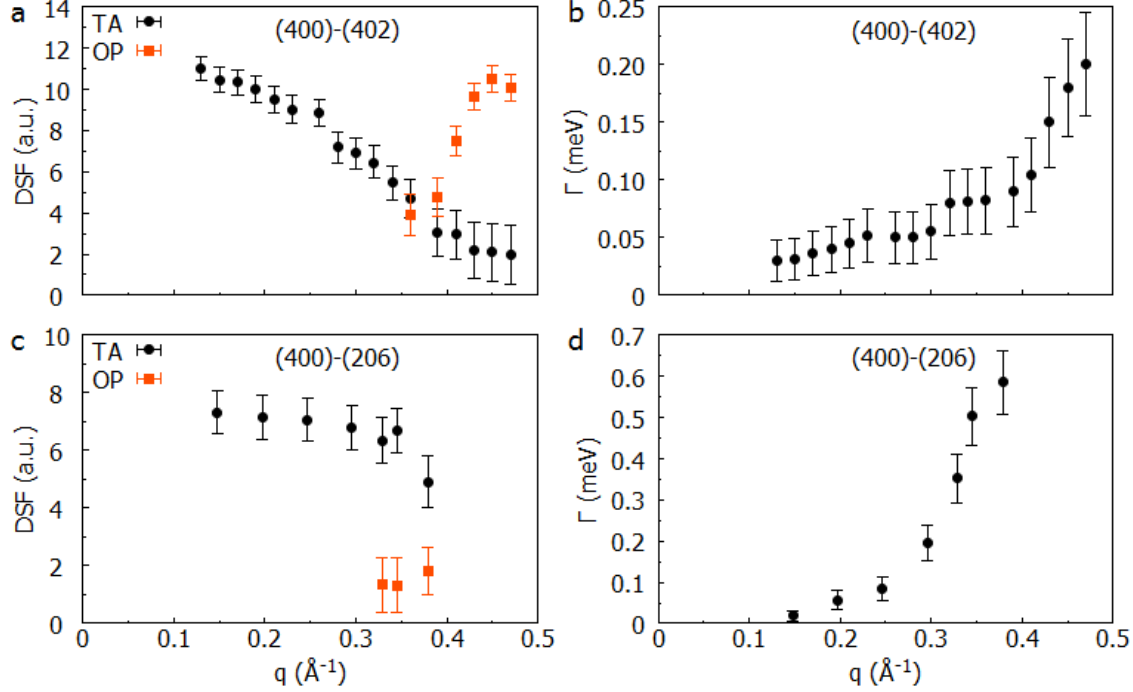


Figure 7-16 : Résultats de l'analyse avec RESTRAX, sur deux courbes de dispersion (400)-(402) et (400)-(206). Nous présentons les facteurs de structure dynamique (DSF) et la largeur du mode acoustique (FWHM).

Nous avons utilisé la même procédure pour analyser la dispersion des phonons le long de la deuxième direction (400)-(206). D'abord, la DSF pour le mode acoustique révèle un comportement différent le long de cette direction (Figure 7-16-c). La diminution de la DSF n'est pas aussi importante que ce que nous avons observé dans la direction de haute symétrie. La courbe de la DSF plate indique que le caractère acoustique de ce mode est encore fort pour  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , alors que dans l'autre cas la DSF du mode TA diminuait plus rapidement du fait du couplage. Ensuite nous observons que la largeur du phonon acoustique s'élargit. Dans ce cas, la largeur est plus importante. Il s'agit d'une remarque qui est confirmée avec le profil DHO dans la mesure (Figure 7-10-b). Cet effet d'élargissement pour le point  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  a été estimé à 0.5 meV sur le profil DHO du phonon. Le point précédent à  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , nous avons déduit une largeur du phonon de 0.2 meV. Or le profil est encore limité par la résolution à ce point  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ . Les données ainsi que les fits des spectres  $S(\vec{Q}, \omega)$  dans cette direction (400)-(206) sont présentés dans l'annexe (7-2).

Notre analyse des phonons dans la seconde direction de basse symétrie a montré que l'élargissement du mode acoustique n'est pas évident. Nous avons trouvé une évolution de la largeur du mode acoustique au point  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  telle que la largeur intrinsèque du phonon est de 0.27 meV. Nous pensons que dans la seconde direction la largeur du profil DHO est corrélée à la présence de ce mode optique à 9 meV et nous l'expliquons en partie par un mélange de modes. En résumé notre analyse avec RESTRAX des mesures INS, nous a permis de révéler un réel élargissement du mode acoustique dans la direction de basse symétrie (400) vers (206) juste avant le bord de ZB. Cet élargissement est observé lorsque le phonon (DHO) du mode est amorti.

## VI. Les mesures inélastiques des neutrons en fonction de la température

Les phonons se propageant dans les directions de hautes symétries ont un profil qui est limité par la résolution de l'instrument et purement Gaussien. Sur deux points en  $q$  en bord de ZB, soit  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ , nous avons estimé un faible élargissement de l'ordre de 0.2 meV qui se trouve à la limite de ce que nous pouvons extraire avec certitude des mesures INS avec une résolution standard de 1 meV. Sur les phonons se propageant le long des directions de basse symétrie, nous avons observé une évolution de la largeur qui est plus grande que la résolution de l'instrument. Les calculs de dynamique de réseau n'expliquent pas cet effet, ni même en tenant compte du désordre. Donc ce profil DHO n'est pas attribué à un mélange des modes notamment dans la direction (400) vers (206). Nous croyons que l'amortissement est lié aux différentes symétries des modes, qui révèlent un processus anharmonique et ainsi une durée de vie finie des phonons. C'est pour cela que nous avons étudié les branches de dispersion en fonction de la température.

### 1. Premiers résultats de la Dynamique Moléculaire

Notre nouvelle approche numérique pour étudier les effets en température repose sur la Dynamique Moléculaire (MD) et l'analyse avec nMoldyn. De cette analyse, nous calculons les fonctions présentant la dynamique de vibration des atomes dans le système. Nous avons appliqué la MD pour étudier les phonons dans les deux modèles que nous avons pour décrire la structure dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Nous rappelons que la structure ordonnée est notée (HS) et la structure avec du désordre est notée (LS). Dans les figures ci-dessous nous présentons les résultats des simulations MD avec la GVDOS et un spectre de phonon,  $S(\vec{Q}, \omega)$ . L'ensemble des concepts sur le calcul de ces fonctions décrivant la dynamique des atomes à partir de la trajectoire de MD seront présentés en détail dans le chapitre (8). Ici nous ne nous intéressons seulement aux résultats de la MD.

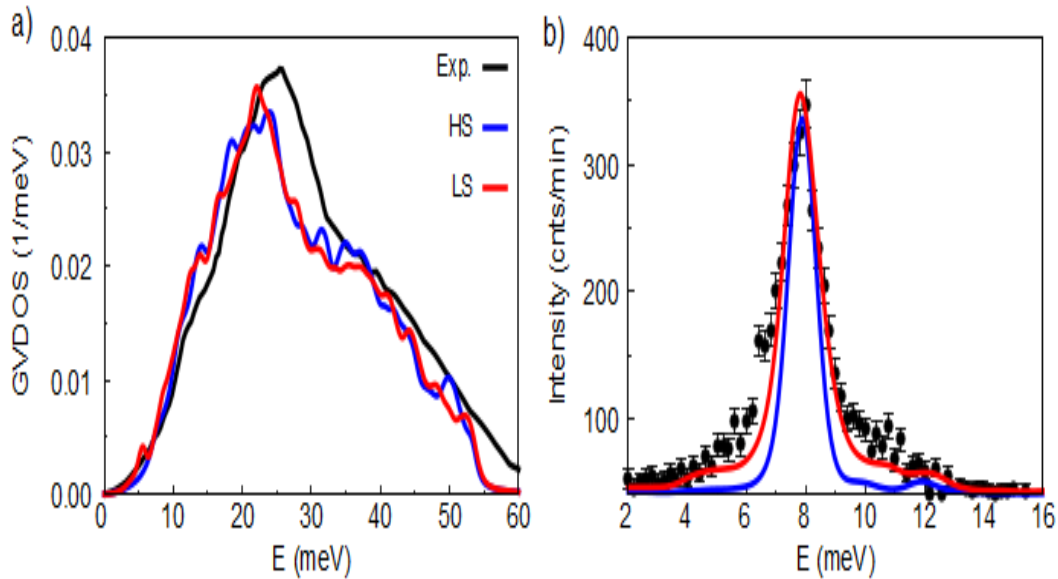


Figure 7-17 : Calcul à 300 K : a) GVDOS et b)  $S(\vec{Q}, \omega)$  à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  dans la 1<sup>ère</sup> direction de basse symétrie: Dans les deux courbes, nous montrons les mesures (noir), le modèle ordonné (HS) (bleu) et avec du désordre (LS) (rouge). Les calculs sont convolués par une fonction Gaussienne (1 meV).

Les premiers résultats de la MD montrent que le modèle avec le désordre (LS) est plus proche des mesures expérimentales que le modèle (HS). D'ailleurs cette observation est bien représentée sur le panel b) de la figure (7-17). Il faut noter que dans la dynamique moléculaire, les déplacements des atomes sont plus grands que dans l'approximation harmonique, donc un élargissement des phonons est accentué et l'effet du désordre est plus marqué en comparant les courbes rouge et bleue de la figure (Figure 7-17-b). Nous traitons des phonons à plus grande échelle pour prendre en compte le désordre avec la MD.

L'élargissement du mode acoustique à 8 meV serait dû à des mouvements plus importants des atomes Al près des sites vacants, car ces derniers ont plus d'espace libre. Cette remarque nous permet de comprendre pourquoi un tel élargissement n'est observé que suivant certaines directions, en référence à la figure (6-15) du chapitre (6). Nous pensons que la MD permet de mieux explorer l'espace laissé par les sites vacants. Ces propos sont confirmés par le calcul des déplacements atomiques totaux (Figure 7-18-a) puis de certains atomes (Figure 7-18-b) dans la structure (LS). Dans la figure (7-18-a), nous observons que les déplacements des atomes et notamment Al dans la structure (LS) sont plus importants que dans la structure (HS). Pour les atomes de Co, il n'y a pas de différences sur les déplacements entre les deux modèles. Nous observons que pour les atomes Al et la MSD totale il y a une pente croissante (voir les courbes du modèle LS). Cette augmentation des déplacements des atomes Al correspond à un effet diffusif dans un volume limité car le déplacement est sur un petit domaine de l'ordre de 0.008 nm<sup>2</sup> donc sur des distances de 0.9 Å. Cette distance est caractéristique de la séparation de deux sites vacants dans des clusters voisins. Puis nous avons remarqué que le déplacement des atomes dans le modèle (LS) présente un plateau à partir de 90 ps, qui a été confirmé par des simulations plus longues en temps. Ce plateau ne serait pas observé si le processus était totalement diffusif, comme dans un liquide. Il s'agit bien d'un effet limité dans le temps donc dans un volume.

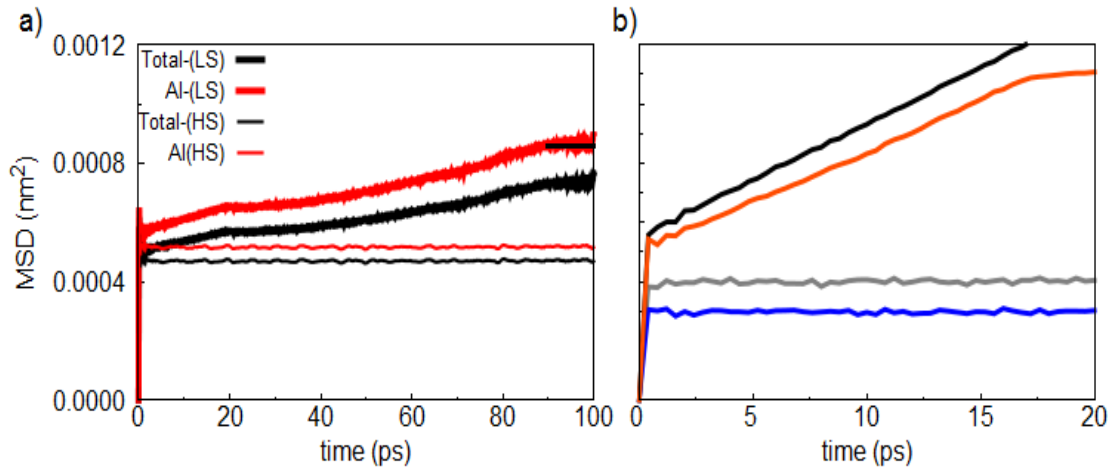


Figure 7-18 : Calcul des déplacements atomiques (MSD) a) comparaison sur la structure (HS) (trait fin) et (LS) (large bande). b) Les déplacements dans la structure (LS) pour des atomes Al (gris) et Co (bleu) et puis deux atomes Al placés près des sites vacants (noir et orange) qui sont responsables de la pente dans la MSD totale dans le modèle (LS), sur la figure de gauche.

## 2. Le facteur de diffusion $S(\vec{Q}, \omega)$ en fonction de la température

Nous avons étudié expérimentalement l'évolution du temps de vie des phonons en fonction de la température sur une large gamme de 10 K à 550 K. Nous savons que si la température augmente, la largeur du phonon devrait augmenter à cause des processus anharmoniques. L'effet sera marqué au bord de ZB et notamment sur les points  $q = 0.34 \text{ Å}^{-1}$  lorsque la largeur réelle est visible dans les mesures. Nous avons fait nos mesures sur le spectromètre IN22 dans la même configuration que les premières mesures (résolution standard FWHM = 1.2 meV). Pour faire varier la température dans l'environnement de l'échantillon, nous avons utilisé un cryofour lequel permet d'évoluer dans une large gamme de température.

Nous avons également fait des simulations de dynamique moléculaire avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants pour examiner les effets d'anharmonicité sur la propagation des phonons et notamment la largeur/durée de vie des phonons avec la température. De la trajectoire MD, nous avons calculé les spectres des phonons aux mêmes positions  $q$  et température que les mesures INS (Figure 7-19). Pour toutes les figures à une température donnée, nous avons fait la correction par le facteur de Bose pour faire la comparaison sur plusieurs spectres.



Tout d'abord nous observons que les résultats de la MD sont en accord avec les mesures, sur la large gamme de température de 10 K à 550 K voir la figure (7-19), les panels c) et d). À partir de nos calculs nous observons une petite évolution de la largeur du profil des phonons acoustiques se propageant dans les directions de basse symétrie. L'augmentation de la largeur du phonon acoustique avec la température est observée sur les résultats de la MD (Figure 7-19-d) pour  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  que nous avons convolué avec une fonction Gaussienne de 1 meV.

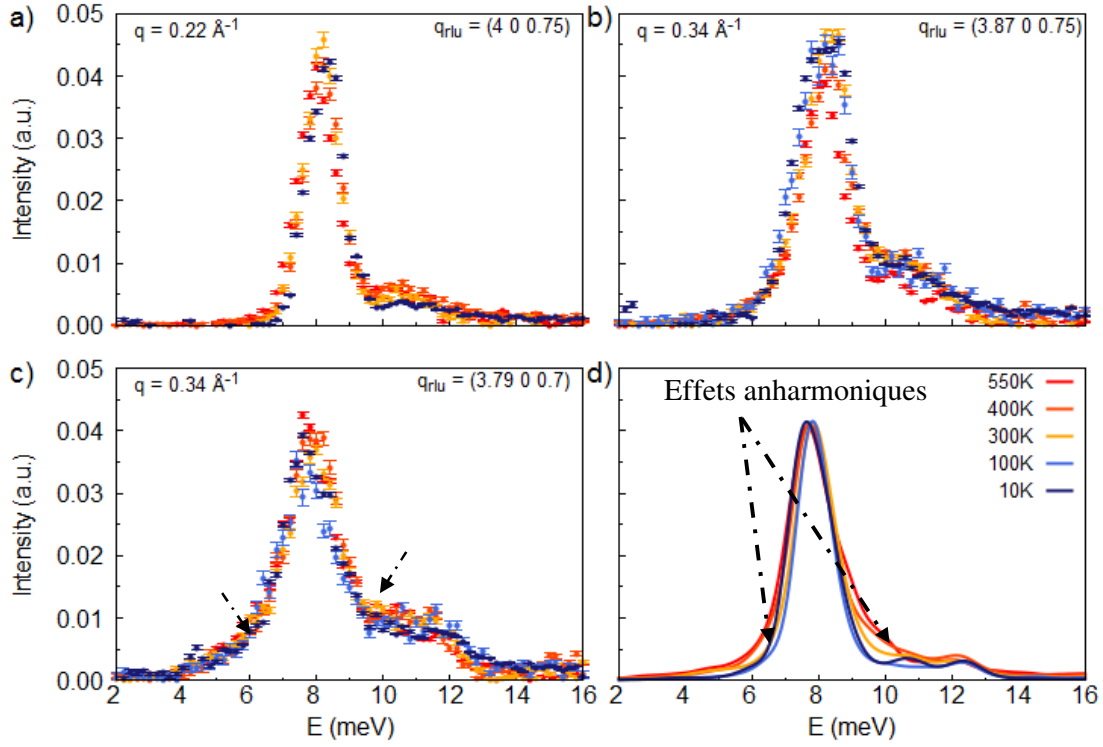


Figure 7-19 : Spectres  $S(\vec{Q}, \omega)$  en température sur IN22 a) direction de haute symétrie  $q = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ , b)  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , 2<sup>nd</sup> direction de basse symétrie. c) à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , 1<sup>ère</sup> direction (400)-(206). d) Les résultats de la MD, facteur d'échelle = 0.6 sur y pour comparer avec les mesures à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , où (3.79 0 0.7), une convolution avec une Gaussienne de 1 meV pour le calcul sur le modèle (LS).

Dans le régime linéaire, il n'y a aucun changement de la largeur avec la température. Les résultats des simulations indiquent un effet anharmonique à température élevée au bord de BZ, où le mode acoustique est près des modes optiques à basse fréquence. Expérimentalement (Figure 7-19-c), nous n'avons pas observé de changement significatif de la largeur des phonons avec la température. Ceci est une observation globale pour tous les spectres mesurés voir figure (7-19), avec les panels et a), b) et c).

Nous pensons que l'effet est très faible car un signe est observé sur les mesures (voir flèches figure (7-19-c)). Pour observer expérimentalement cet effet anharmonique, il faut probablement travailler avec une résolution améliorée du spectromètre notamment en utilisant des collimations et/ou un analyseur plat sur TAS-IN22. Il est aussi possible d'utiliser la configuration Spin-Echo sur IN22 et ainsi mesurer la polarisation du mode dans l'espace  $(\vec{Q}, t)$ . Cette étude dans l'espace  $(\vec{Q}, t)$  est aussi possible à partir des simulations MD.

### 3. Le facteur intermédiaire de diffusion $f(\vec{Q}, t)$ en fonction de la température

Des calculs nous avons observé une évolution de la largeur du profil des phonons acoustiques se propageant dans les directions de basse symétrie. Pour estimer avec plus de facilité le temps de vie caractéristique de la largeur du phonon en fonction de la température, nous avons analysé nos résultats

numériques dans l'espace  $(\vec{Q}, t)$ . L'effet recherché sur la largeur est très faible et la prise en compte de la résolution expérimentale (1 meV) limite notre étude sur la largeur en fonction de la température. Et puis si nous diminuons la résolution dans le calcul MD, nous obtenons un spectre bruité. En conséquence nous avons calculé la fonction intermédiaire de diffusion  $f(\vec{Q}, t)$  à partir de la trajectoire de la dynamique moléculaire, en utilisant nMoldyn avec une résolution de l'ordre de 1 meV.

Dans la dynamique de réseau, un mode de vibration présentant un profil lorentzien avec une largeur en énergie est décrit en  $(\vec{Q}, t)$ , par un oscillateur harmonique oscillant dont l'expression est la suivante :

$$\text{DHO}(\vec{Q}, t) = A(\vec{Q}) \cdot \exp(-t\zeta\omega_0) \sin(\sqrt{1 - \zeta^2} \omega_0 t + \phi) \quad (7-6)$$

Dans cette équation, le paramètre  $\omega_0 = \sqrt{\frac{m}{k}}$  est la fréquence de l'oscillateur en référence à l'énergie  $E_0 = \hbar\omega_0$  du phonon de ce mode à la position  $\vec{Q}$ . Le facteur d'amortissement est défini par :  $\zeta = \frac{c}{2\sqrt{mk}}$ . Les paramètres dépendent des constantes de raideur du ressort (k) décrivant l'interaction des atomes de masse m dans le solide. L'équation (7-6) permet de rendre compte de la dynamique pour un seul mode amorti. Nous avons observé que dans les calculs et les mesures, il y a généralement plusieurs modes référencés, notamment aux points q où nous avons estimé un élargissement. Mais nous savons que l'intensité des modes acoustiques est plus grande que les modes optiques observés sur les spectres de phonons  $S(\vec{Q}, \omega)$ . En conséquence nous posons comme hypothèse que le signal observé dans la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  montre essentiellement le caractère acoustique et aux temps faibles (quelques ps). Nous avons appliqué ce modèle théorique (voir Equ. (7-6)) pour fitter l'évolution de  $f(\vec{Q}, t)$  calculé dans la direction de basse symétrie (400)-(206).

Le premier point à  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  est dans la partie linéaire de la dispersion. Ce mode acoustique est centré sur une énergie de 5.74 meV. Nous présentons dans la figure (7-20-a) le spectre de ce mode  $S(\vec{Q}, \omega)$  calculé. Nous n'observons pas d'élargissement avec la température. La largeur de ce mode, ici convoluée avec une Gaussienne est bien équivalente à la résolution de l'instrument. La figure (7-20-b) montre la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  et le fit avec un modèle DHO défini dans l'équation (7-6).

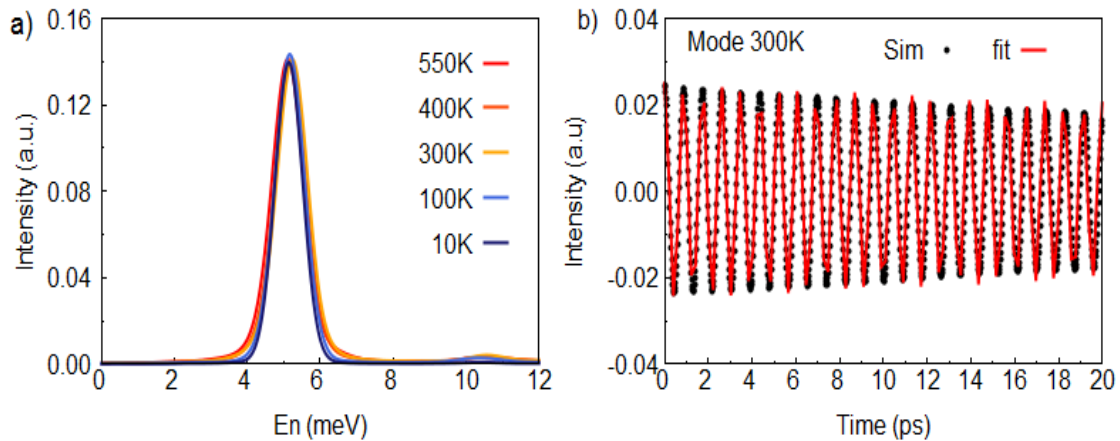


Figure 7-20 : Calcul au point  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  à 300 K: a)  $S(\vec{Q}, \omega)$  en fonction température. b) la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  à 300 K courbe noire et le fit avec le modèle DHO simple (courbe rouge).

Nous pouvons définir à partir de ce fit la fréquence du mode et le taux d'amortissement. Ici pour  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  et à 300 K, nous avons obtenu une fréquence  $\omega = 7.21 \text{ ps}^{-1}$  soit une énergie du mode à 5.7 meV. Et le temps de vie est :  $\tau = 405.283 \text{ ps}$  soit 0.003 meV. Nous rappelons que expérimentalement, la largeur du mode à  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  est très inférieure à la limite basse de la résolution soit 0.2 meV, donc le

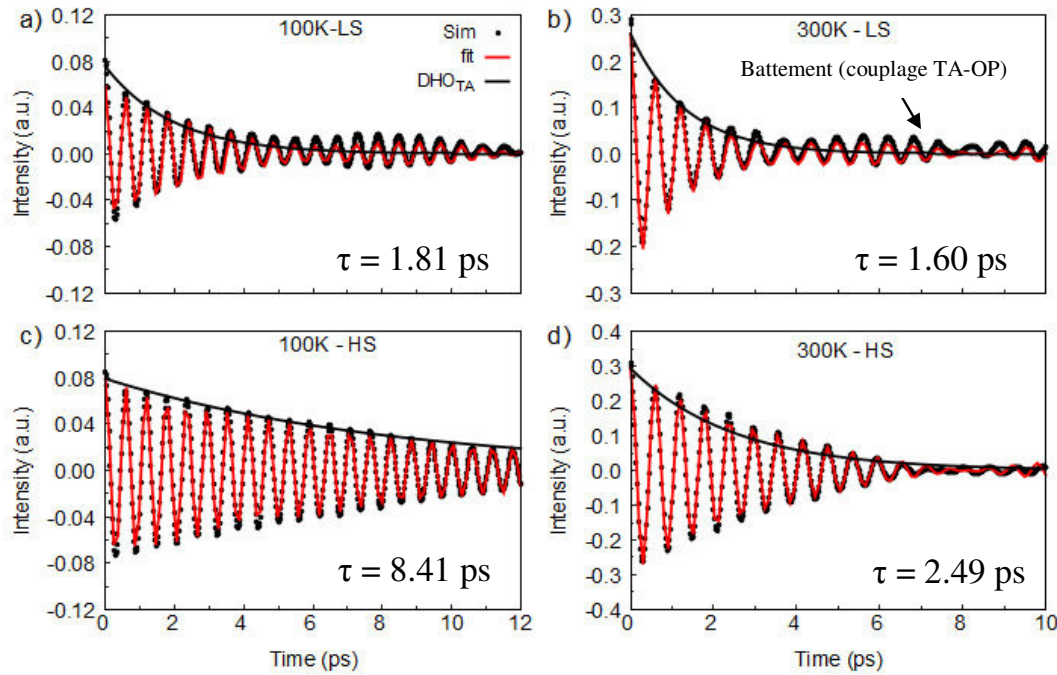


temps de vie de ce mode à  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  et  $E = 5.74 \text{ meV}$  est bien supérieur à  $6.58 \text{ ps}$ . Cet exemple montre que la simulation permet ici de donner une information sur le temps de vie des modes lorsque la mesure expérimentale est trop limitée pour extraire une valeur réaliste au regard de la valeur de la résolution de l'instrument d'un TAS standard.

Dans cette même direction de basse symétrie, nous avons étudié le point à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , pour lequel l'élargissement estimé avec RESTRAX est de  $0.5 \text{ meV}$  à  $300 \text{ K}$ . Pour ce spectre, il a été nécessaire de faire le fit avec un modèle numérique prenant en compte deux modes. Car les spectres de  $S(\vec{Q}, \omega)$  montrent un second mode optique près de  $12 \text{ meV}$  (Figure 7-19-b). Ce mode optique a une intensité très faible. Nous pensons que le signal le plus fort dans le spectre de  $f(\vec{Q}, t)$  provient du mode acoustique. Le mode optique ne donne qu'une contribution oscillante en bruit de fond. Donc nous avons modifié notre modèle pour prendre en compte ce mode optique dans l'espace  $(\vec{Q}, t)$ . Nous nous sommes intéressés dans le fit à la partie amortie du mode acoustique, donc nous avons veillé à conserver le terme avec l'exponentielle décroissante. L'expression de la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  totale est décrite mathématiquement comme 1 DHO + 1 terme de battement :

$$f(\vec{Q}, t) = A(\vec{Q}) \cdot \exp(-t\zeta\omega_0) \sin(\sqrt{1 - \zeta^2} \omega_0 t + \phi) + B(\vec{Q}) \cdot \cos(\omega_1 \cdot t) \cdot \sin(\omega_2 \cdot t) \quad (7-7)$$

Dans cette équation nous retrouvons dans le premier terme l'expression d'un DHO et le second terme rend compte du couplage du mode acoustique avec l'optique. Dans ce couplage les fréquences  $\omega_1 = \frac{(\omega_a + \omega_o)}{2}$  et  $\omega_2 = \frac{(\omega_a - \omega_o)}{2}$  sont données en fonction des fréquences des modes acoustique  $\omega_a$  et optique  $\omega_o$ .



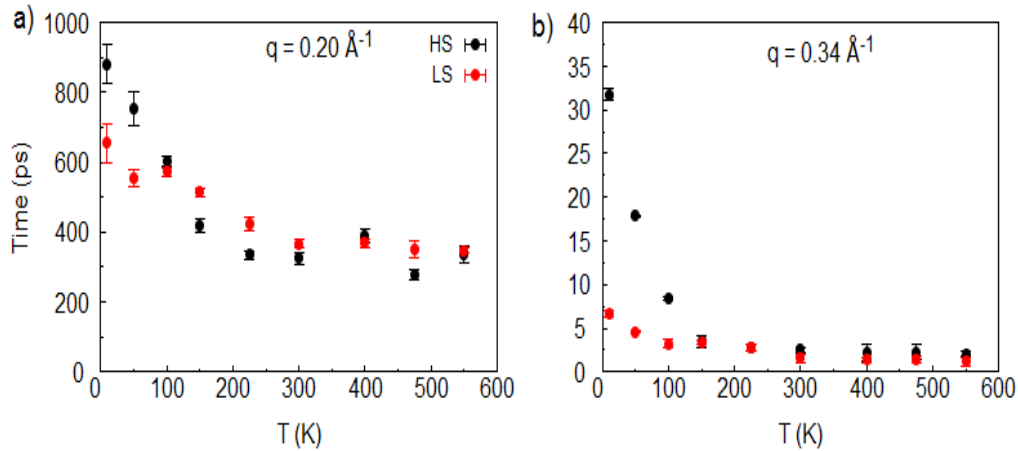
**Figure 7-21 :** Analyse de la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  au point  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  à  $100 \text{ K}$  et  $300 \text{ K}$  pour les deux modèles (HS) et (LS). Nous observons une dépendance du temps de vie des phonons avec la température pour le modèle (HS), ce qui n'est pas le cas pour le modèle (LS) avec le désordre.

Notre analyse de cette fonction  $f(\vec{Q}, t)$  en température et à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  d'étudier l'élargissement avec plus de précision. Dans le calcul de  $f(\vec{Q}, t)$ , il y a un effet d'amortissement du mode acoustique (Figure 7-21). Le fit de cette fonction  $f(\vec{Q}, t)$  pour  $100 \text{ K}$  (Figure 7-21-a) nous permet d'estimer dans un premier temps que la fréquence des fortes oscillations correspond bien à la fréquence attendue pour le

mode acoustique, soit  $\omega_a = 12.56 \text{ ps}^{-1}$  équivalant à une énergie de 8 meV. Le fit du spectre  $f(\vec{Q}, t)$  pour  $T = 300 \text{ K}$  donne un temps de vie estimé de 1.60 ps, modèle (LS) (Figure 7-21-b) et de 2.49 ps pour le modèle (HS) (Figure 7-21-d). Nous rappelons que nous avons estimé un temps de vie de 2.63 ps (0.5 meV) à partir de l'analyse des données  $S(\vec{Q}, \omega)$  de diffusion inélastique des neutrons.

Le calcul puis le fit de la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  à 300 K et au point  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , nous permet de montrer que l'élargissement du mode observé expérimentalement est bien reproduit dans les modèles numériques (MD). D'une part le modèle avec le désordre et avec la température donc en tenant compte des processus anharmoniques est le plus cohérent avec la mesure. D'autre part nos analyses à 100 K montrent une augmentation du temps de vie des phonons pour le modèle (HS) à 8.41 ps alors que pour le modèle (LS), la valeur n'augmente que très peu à 1.81 ps. Dans ce dernier, la valeur de  $\tau$  est toujours du même ordre à 100 K. Il s'agit d'une observation en cohérence avec les expériences donnant une indépendance de  $\tau$  avec la température.

Sur une large gamme de température de 10 K à 550 K, nous avons étudié la dépendance de  $\tau$  pour  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces calculs ont été faits sur les deux modèles (HS) et (LS) pour comparer. Nous voyons que le modèle (LS) présente un  $\tau$  plus fiable que pour le modèle (HS), cette observation est valable à toutes les températures et pour les deux points  $q$ . Pour le point  $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , nous voyons que le temps de vie des phonons est élevé et correspond à 400 ps pour 300 K. Les deux modèles donnent une relative cohérence pour cette dépendance à haute température. Le point  $q = 0.34$  montré est plus intéressant, car il correspond à un point où nous avons estimé une réduction du temps de vie des phonons acoustiques à 2.63 ps. En plus nos mesures expérimentales ne donnent pas de fort changement de la largeur du mode donc du temps de vie en fonction de la température. Les calculs de  $\tau$  pour ce point  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  dans le modèle (LS) sont plus en accord avec les observations expérimentales et cette faible dépendance de  $\tau$  à la température.



**Figure 7-22 :** Evolution du temps de vie des phonons en fonction de la température pour les deux modèles (HS) et (LS) a)  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  et b)  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , pour les modes de phonons se propageant dans la direction (400)-(206). Nous observons que  $\tau$  évolue peu pour le modèle (LS) par rapport au modèle (HS). D'ailleurs cette observation est bien montrée dans le panel b).

## VII. La localisation des phonons sur une dynamique entre deux clusters

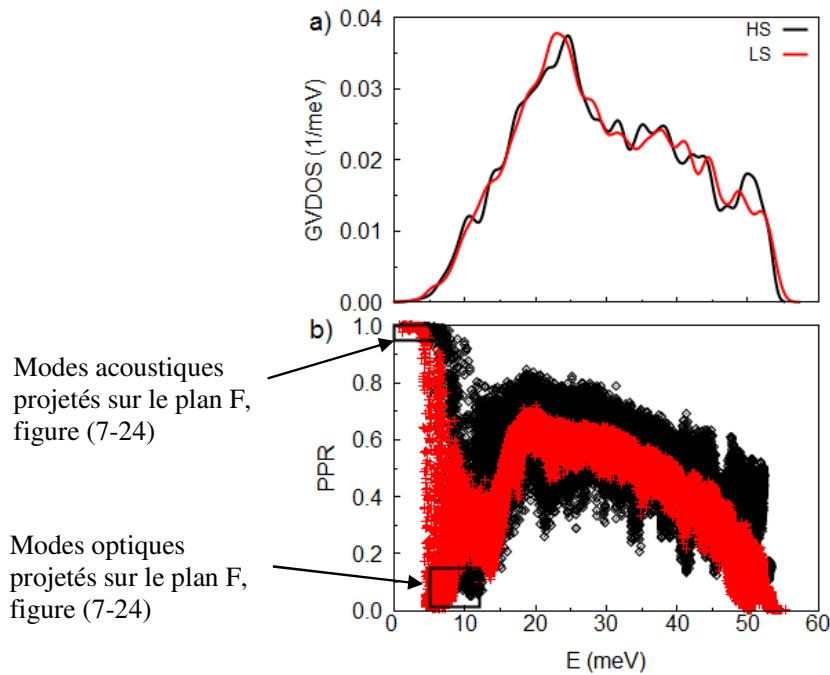
La réduction du temps de vie des phonons en bord de zone est démontrée par nos mesures et nos simulations avec le désordre présent dans la structure. La présence de sites vacants et la géométrie en cluster permettent de bien expliquer l'élargissement et aussi la réduction du temps de vie. Pour observer le caractère étendu et ou localisé des états de phonons dans la structure, nous avons calculé le taux de participation des atomes par rapport aux modes de vibrations.

Nous caractérisons un  $i^{\text{ème}}$  mode par son taux de participation (PPR), et noté  $P_i$  (voir Equ. (7-8)). La définition de  $P_i$  fournit une représentation quantitative de la localisation du mode :  $P_i \rightarrow N_{\text{atomes}}^{-1}$  que s'il y a un seul atome  $j$  avec le déplacement non nul  $u_{ij}$ . Dans l'autre cas,  $P_i \rightarrow 1$  quand les déplacements

de tous les atomes ont la même amplitude et qu'elle est non nulle. Dans la définition de  $P_i$  nous négligeons la phase en prenant  $|u_{ij}|^2$ , car pour des systèmes avec de grandes mailles comme dans notre cas, toutes les informations pertinentes peuvent être obtenues au point  $\Gamma$ , auquel cas tous les vecteurs propres et les déplacements sont réels.

$$P_i = \frac{(\sum_j |u_{ij}|^2)^2}{N_{\text{atomes}} \sum_j |u_{ij}|^2} \quad (7-8)$$

Nous calculons le PPR des modes des phonons sur les deux modèles (LS) et (HS). Deux informations principales sont obtenues de ce calcul. D'abord à très basses énergies (Figure 7-23-a), le PPR de ces modes est proche de 1 car il s'agit des modes acoustiques. Ils correspondent à des mouvements de vibrations collectifs des atomes. Sur le modèle (LS) les modes acoustiques s'écartent de 1 plus rapidement, avec une énergie de 5 meV que dans le modèle (HS). Puis nous voyons que le PPR des modes entre 5 et 12 meV est très bas. Dans cette gamme d'énergie il y a les modes localisés. Ces modes sont plus présents dans le modèle (LS). Et ils sont à plus basse énergie.



**Figure 7-23 :** Comparaison pour les deux modèles (HS) et (LS) par le calcul, a) la densité des états de vibrations. b) le taux de participation des atomes sur les modes de vibrations. Nous observons des états de vibrations avec un PPR faibles pour des énergies entre 8 et 10 meV.

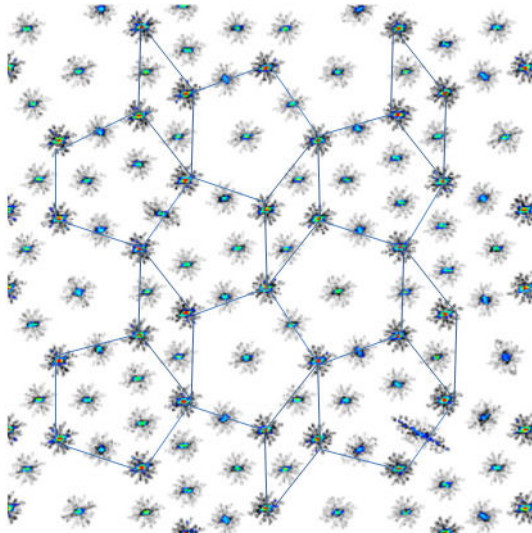
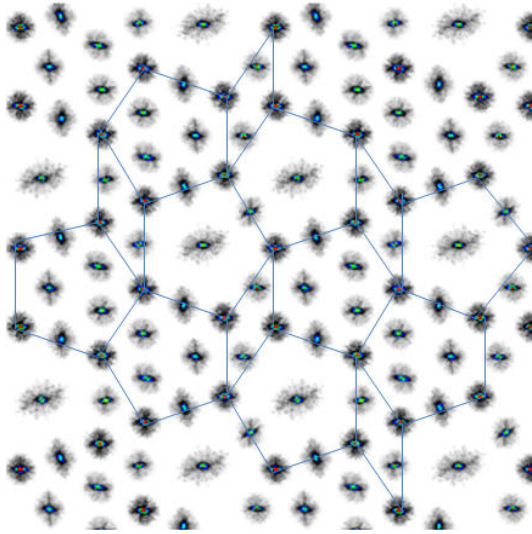
La projection des modes acoustiques et optiques sur la structure, comme le plan F (Figure 7-24) schématise très bien ce que nous avons expliqué dans ce chapitre.

Les modes acoustiques correspondent à des vibrations pour lesquelles tous les atomes participent, sur les figures (7-24 en haut à gauche) et (Figure 7-24 en bas à gauche). Sur les modes optiques de basses énergies (8 meV à 12 meV) nous voyons une différence entre les deux modèles. Le modèle (HS) montre que ces modes correspondent aux atomes Al dans le cluster. Ces atomes vibrent de manière indépendante avec peu d'interaction avec le cluster et entre ces atomes. La vibration de l'atome Al dans le cluster implique un mode localisé, comme sur le figure (7-24 en haut à droite). Il s'agit d'un mode optique à basse énergie pour ces vibrations des atomes Al. Or l'interaction de ce mode optique à basse énergie avec la branche acoustique implique des processus de diffusion des phonons acoustiques et une durée de vie finie de ces phonons. Pour le modèle (LS), les atomes qui participent aux modes optiques sont autour des sites vacants. Nous voyons que deux sites vacants placés dans deux clusters

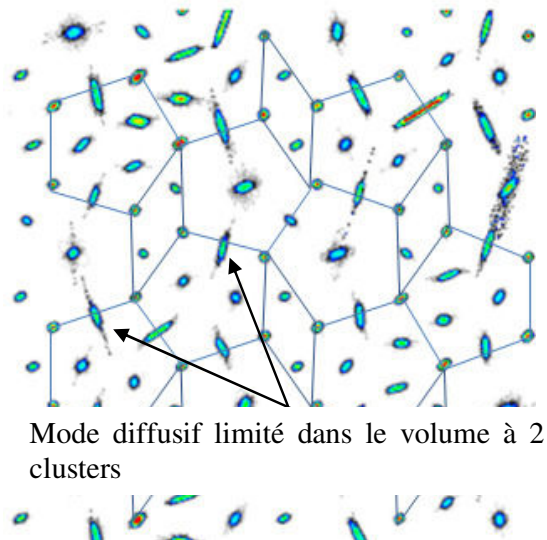
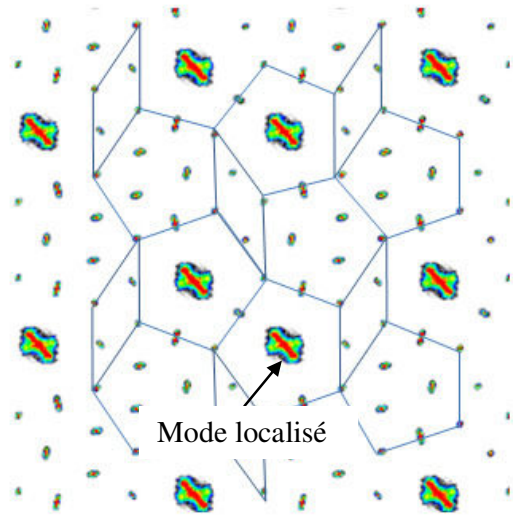
voisins sont suivant des directions particulières comme sur le figure (7-24 en bas à droite). En conséquence il y a une direction privilégiée pour la vibration des atomes Al entre deux clusters. D'ailleurs il s'agit d'une direction dans laquelle nous avons observé le profil DHO.

En résumé ces projections des modes de vibrations sur la structure (modèle LS) illustrent bien les effets du désordre de structure liés aux lacunes. Les atomes Al proches de ces lacunes peuvent diffuser sur un volume limité à deux clusters. Cet effet serait visible que suivant les directions avec la distance la plus courte entre deux lacunes. Nous avons vu l'effet dans la direction (400)-(206) car elle correspond dans l'espace réel à la direction où il y a la distance, la plus faible entre deux lacunes. L'élargissement et la réduction du temps de vie seraient la conséquence de tous ces effets. En plus cet effet est peu dépendant de la température comme nous l'avons vu dans les mesures et les simulations. Enfin cette explication est en accord avec la mesure macroscopique de la conductivité thermique de réseau, et la faible dépendance en température.

### Mode acoustiques



### Mode optiques



**Figure 7-24:** Projection des modes propres calculés dans le plan F pour les deux modèles. En haut à gauche) modes acoustiques, modèle (HS), En haut à droite) modes optiques à 10 meV, modèle (HS), En bas à gauche) modes acoustiques, modèle (LS) et En bas à droite) modes optiques à 10 meV, modèle (LS).

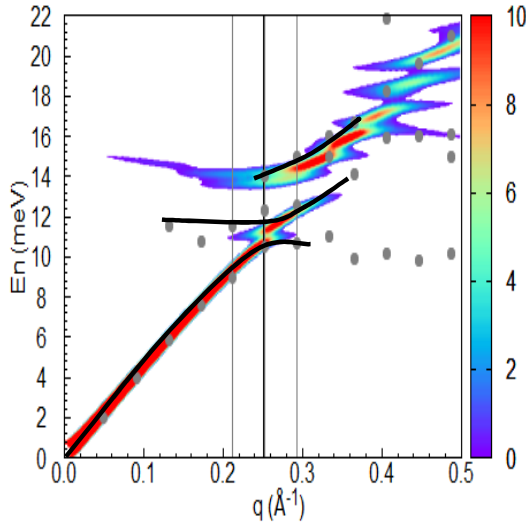


### VIII. Les mesures inélastiques des rayons X

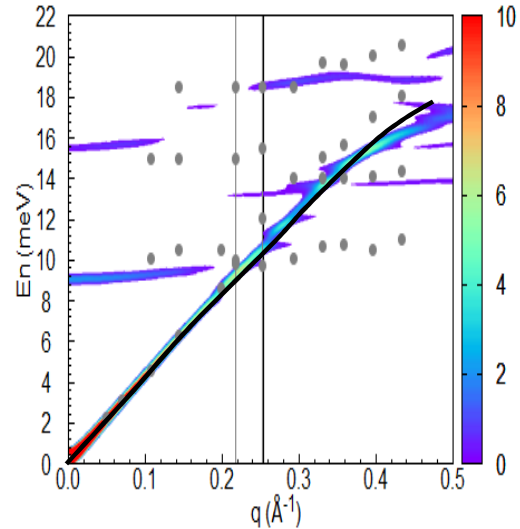
Nous avons étudié la dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> en utilisant la diffusion inélastique des rayons X (IXS). Cette technique est complémentaire à la neutronique. D'une part nous disposons toujours d'une très bonne résolution en  $\vec{Q}$ , tel que  $\Delta\vec{Q} = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . D'autre part les résolutions en  $E$  et  $\vec{Q}$  sont découplées, Cela facilitera le traitement des données. Dans ces conditions nous pouvons mesurer plus facilement les modes longitudinaux. Ces modes ont des pentes très fortes et l'étude des modes acoustiques dans le régime linéaire implique une bonne résolution en  $\vec{Q}$  sur une large gamme en énergie typiquement de 1 meV à 20 meV.

L'objectif de ces mesures IXS a été de mieux caractériser les phonons des branches acoustiques longitudinales et notamment les vitesses de propagation et les largeurs intrinsèques de ces modes. L'ensemble de la méthode de traitement des mesures IXS a été donnée dans le chapitre (4).

Dans cette section, nous montrons une comparaison de nos résultats expérimentaux (points) avec les simulations de dynamique de réseau avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants (Courbes en couleurs). Nous avons mesuré la propagation de ces modes le long de la direction pseudopériodique (axe a) (Figure 7-25) et de la direction pseudo-quasipériodique sur l'axe b (Figure 7-26). Nous observons un effet différent sur la propagation des modes.



*Figure 7-25 : Comparaison LD classique et IXS pour la propagation des phonons LA et optiques dans la direction pseudopériodique (axe a), l'intensité calculée pour la courbe en couleur et les points de mesures. Droites verticales posent les spectres à  $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.29 \text{ \AA}^{-1}$ .*



*Figure 7-26 : Comparaison LD classique et IXS pour la propagation des phonons LA et optiques dans la direction pseudo-quasipériodique (axe b), l'intensité calculée pour la courbe en couleur et les points de mesures. Les droites verticales posent les spectres à  $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ .*

Pour la dispersion dans la direction pseudopériodique, nous observons un couplage entre le mode LA et le mode optique vers 11 meV (Figure 7-25). Ceci est une observation complémentaire par rapport aux mesures INS sur les modes TA, dans la direction de haute symétrie. Le couplage des modes LA et optique implique un transfert de poids spectral (voir figure (7-28) et les panels a), b) et c). Il y a une diminution de la DSF dans la zone de couplage pour le mode LA et une augmentation de la DSF pour le mode optique (Figure 7-27-a).

Le couplage des modes révèle un petit élargissement de la largeur du phonon pour le mode LA. Nous évaluons la largeur de ce phonon à moins de 0.1 meV (Figure 7-27-b). En considérant la résolution en énergie (FWHM = 1.73 meV), nous pensons que cette largeur est trop faible, car la valeur 0.1 meV est la limite inférieure à laquelle nous pouvons avec certitude mesurer une largeur physique sur un phonon. Pour le mode optique à basse énergie, nous observons une diminution de sa largeur, laquelle

passe de 2 meV à 1.056 meV. Nous pensons qu'une partie du caractère acoustique du mode longitudinal a été transférée sur le mode optique à cause du couplage. Ce transfert est fort dans la direction pseudopériodique. Enfin nous avons estimé que le temps de vie sur la branche optique après le couplage est de 1.31 ps alors que dans le régime linéaire de la branche LA, le temps de vie des phonons était supérieur à 21 ps (FWHM = 0.1 meV).

La dispersion des phonons dans la direction pseudo-quasipériodique montre beaucoup de modes optiques. Pour cette dispersion, il y a trois anti-croisements locaux entre les modes LA et optiques, mais sans ouverture de gap comme dans la direction pseudopériodique. Nous avons fait des coupes en  $q$  en référence aux lignes verticales dans la figure (7-26) correspondant aux points de mesures en  $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  voir figure (7-29) et les panels a) et b). Le couplage entre le premier mode optique à basse énergie est observé, mais le transfert de poids spectral est limité. D'ailleurs le mode acoustique contribue nettement moins dans cette direction au transport de la chaleur car nous observons sur la figure (7-26) que la branche acoustique atteint une limite à 17.6 meV.

Une raison sur la diminution de la propagation de la chaleur dans cette direction est que le mode acoustique et les modes optiques ne présentent pas la même symétrie. Le couplage est local. Et l'interaction de ces modes est bien observée sur les mesures et notamment avec les coupes en  $q$ , mais elle est plus faible que dans la direction pseudopériodique. Nous pensons clairement que les modes optiques jouent le rôle de filtre dans cette direction pseudo-quasipériodique et dans un sens limite la capacité de la branche acoustique à propager les phonons.

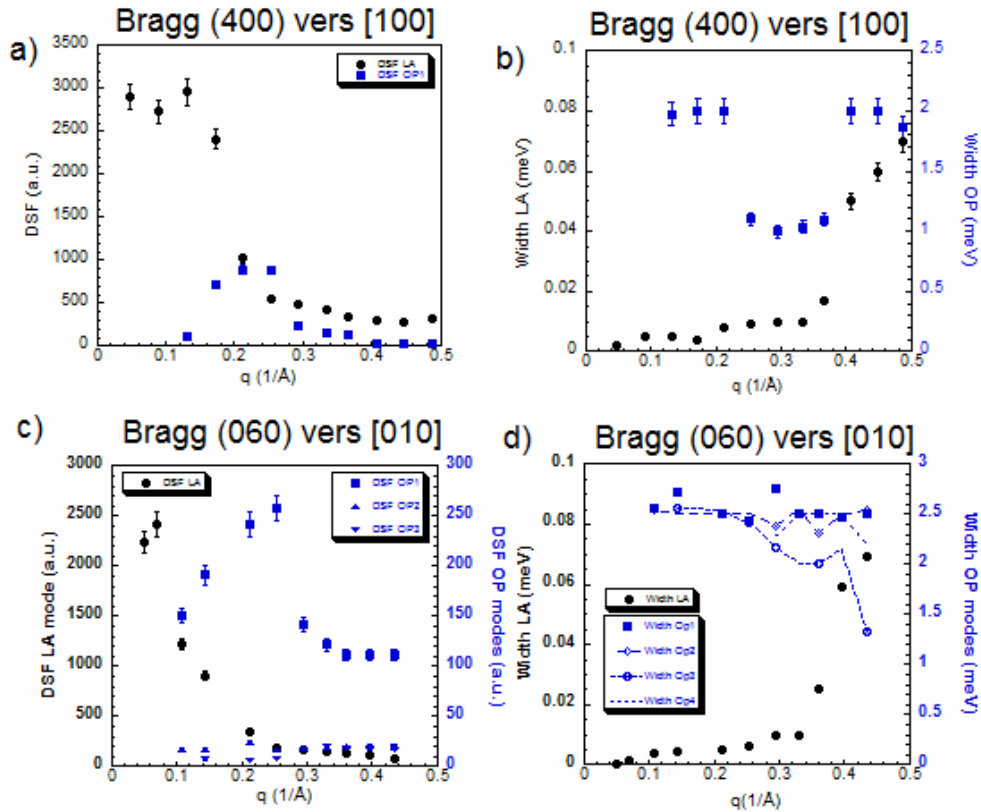


Figure 7-27 : Résultats de l'analyse avec la convolution 4D avec les facteurs de structure dynamique (DSF) et les largeurs des modes (Width) sur les dispersions des phonons du pic de Bragg (400) vers [100] et du Bragg (060) vers [010], dont les résultats sont présentés dans les annexes (7-3) et (7-4). Un couplage dans la direction [100] est observé entre le mode acoustique et le premier mode optique.

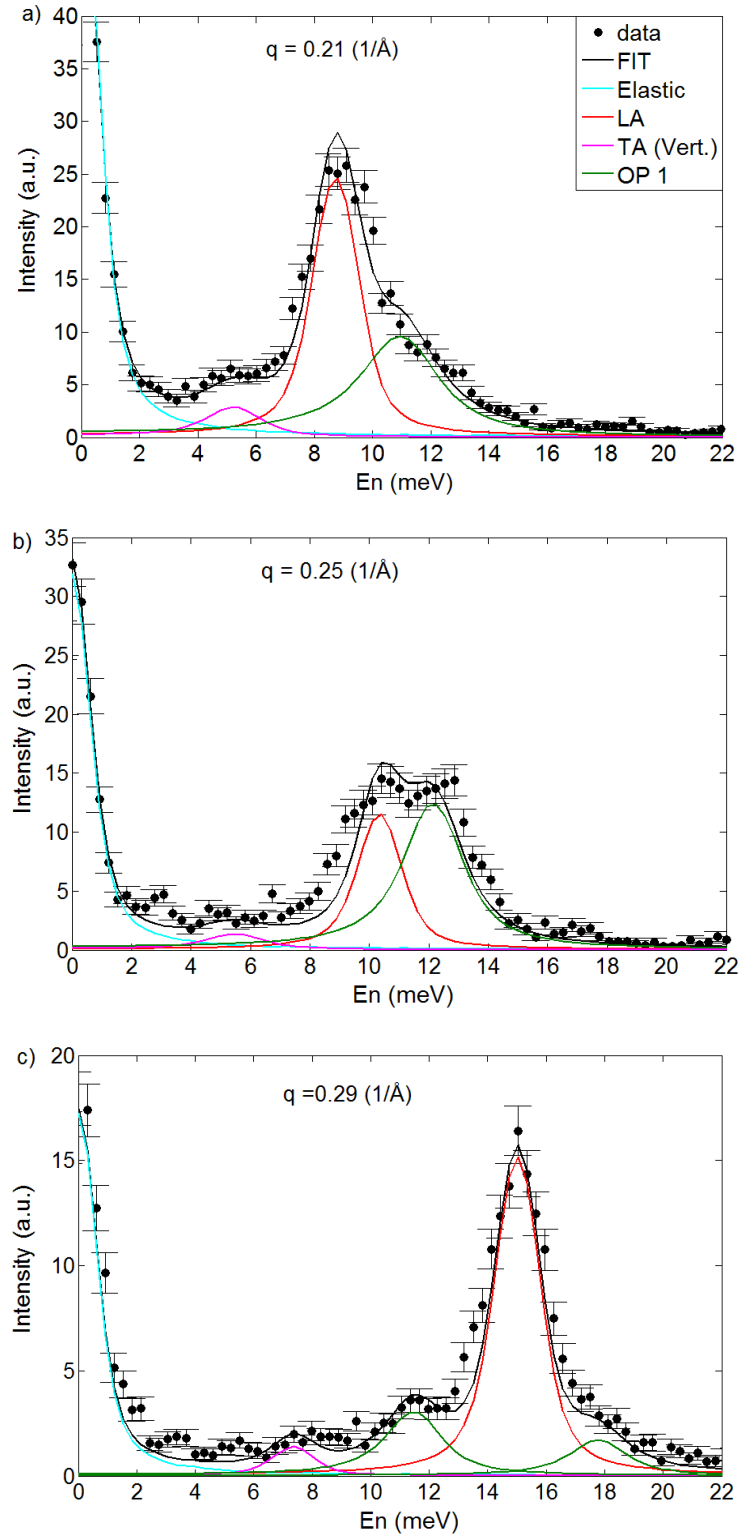


Figure 7-28 : Le couplage entre le phonon acoustique LA (rouge) et le mode optique (vert) dans la direction pseudopériodique  $[100]$

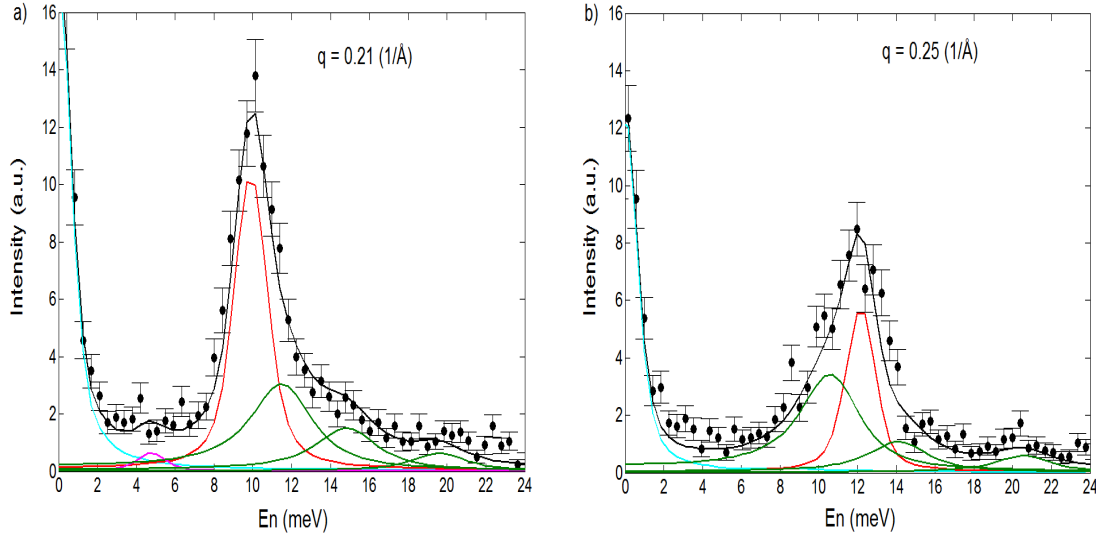


Figure 7-29 : Le couplage localisé entre le phonon acoustique LA (rouge) et le mode optique (vert) dans la direction pseudo-quasipériodique [010]

## IX. Conclusion

La conclusion de notre chapitre sur la dynamique de réseau dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> regroupe des résultats expérimentaux et numériques. Nous avons observé des effets sur la propagation des phonons à partir de nos mesures de diffusion inélastique. Ensuite nous avons présenté les relations entre l'arrangement atomique et la propagation des phonons, en utilisant les résultats expérimentaux et numériques. Dans les paragraphes suivants nous résumons les concepts importants que nous avons conclus de nos investigations.

Premièrement, la propagation des phonons polarisés dans la direction pseudopériodique et se propageant dans les directions de haute symétrie montrent un fort couplage entre le mode acoustique et les modes optiques. L'ordre dans la structure et les modes de même symétrie expliquent le couplage. Ainsi un transfert de poids spectral entre les branches acoustiques et optiques est observé. Le couplage des modes est lié à la géométrie des clusters et aux interactions atomiques. L'interaction entre les atomes de la chaîne Co-Al-Co des clusters dans la direction pseudopériodique explique ce couplage des modes. Les modes optiques de basses énergies couplés sont plutôt liés à la dynamique des atomes Al aux centres des clusters. Ces modes optiques propagent peu la chaleur du fait de leur très faible dispersion. Et puis les phonons qui peuplent les modes optiques ont une durée de vie finie, plus petite que 10 ps. Ainsi le caractère localisé de ces modes optiques couplés au mode acoustique est une première indication d'un mécanisme responsable de la faible conductivité thermique de réseau.

Deuxièmement, nous avons étudié la propagation des phonons dans des directions de basse symétrie. Dans ce cas nous observons un comportement amorti du mode acoustique et un faible couplage avec les modes optiques. La complexité de la structure (arrangement quasipériodique localement) peut expliquer l'observation dans les directions de basse symétrie. C'est la première fois qu'un élargissement physique caractéristique d'un mode amorti a été observé sur des mesures INS. L'élargissement ne peut pas être expliqué par un désordre de structure du type atome/lacune et dans l'approche harmonique.

Troisièmement, la comparaison des courbes de dispersion et des spectres  $S(\vec{Q}, \omega)$ , entre les mesures de diffusion inélastique et nos simulations atomistiques, nous ont permis de valider nos résultats numériques. De plus nous avons montré que les potentiels de paires semi-empiriques oscillants décrivent bien les interactions atomiques dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> en comparant ces résultats avec les expériences et la dynamique de réseau avec la DFT. Le seul point qui n'est pas cohérent dans les mesures et les simulations concerne l'élargissement du mode. L'approche harmonique ne peut rendre compte de cet effet qui est assurément lié à un processus anharmonique.



Quatrièmement, nos résultats avec la MD classique et les potentiels de paires oscillantes empiriques ont permis de mieux comprendre l'impact de toute la complexité de la structure. Nous pensons que l'arrangement pseudo-quasipériodique dans la maille et le désordre de structure, des lacunes dans les clusters révèlent des processus anharmoniques. La corrélation entre les lacunes, donc la diffusion limitée des atomes Al et la réduction du temps de vie est vérifiée. Nous avons comparé le profil des spectres  $S(\vec{Q}, \omega)$  et la valeur du temps de vie des phonons. Les mesures INS et les calculs MD sont en accord.

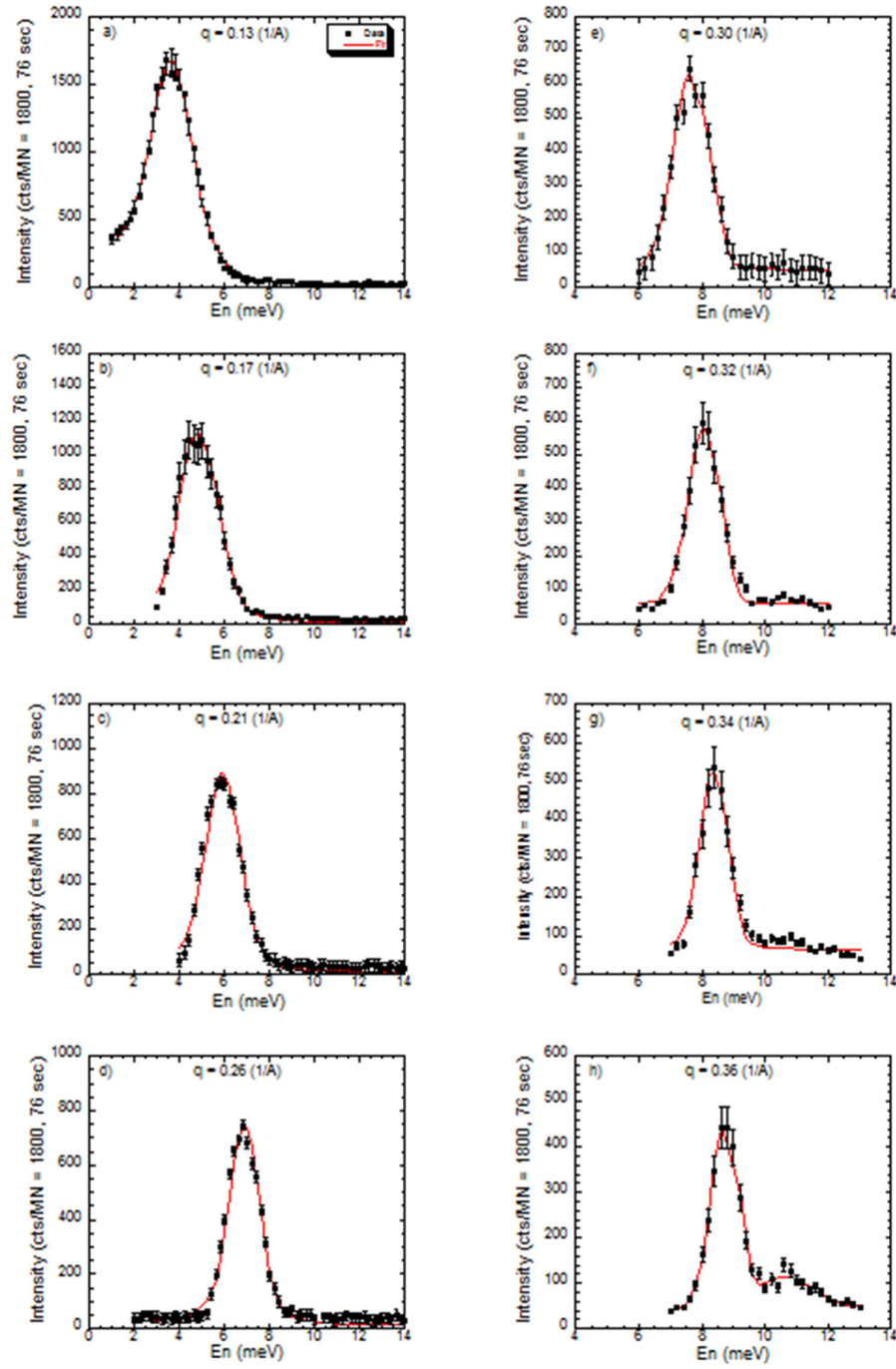
Cinquièmement, l'effet anharmonique sur la réduction du temps de vie, implique que  $\tau$  change très peu avec la température dans nos mesures INS. Ici aussi les calculs MD montrent une très faible dépendance de l'élargissement donc du temps de vie avec la température dans le modèle désordonné. D'ailleurs la faible corrélation du temps de vie avec la température concorde bien avec une conductivité thermique faible et constante (plateau) dans la gamme de 100 K à 300 K qui est reporté dans les mesures macroscopiques, voir chapitre (6).

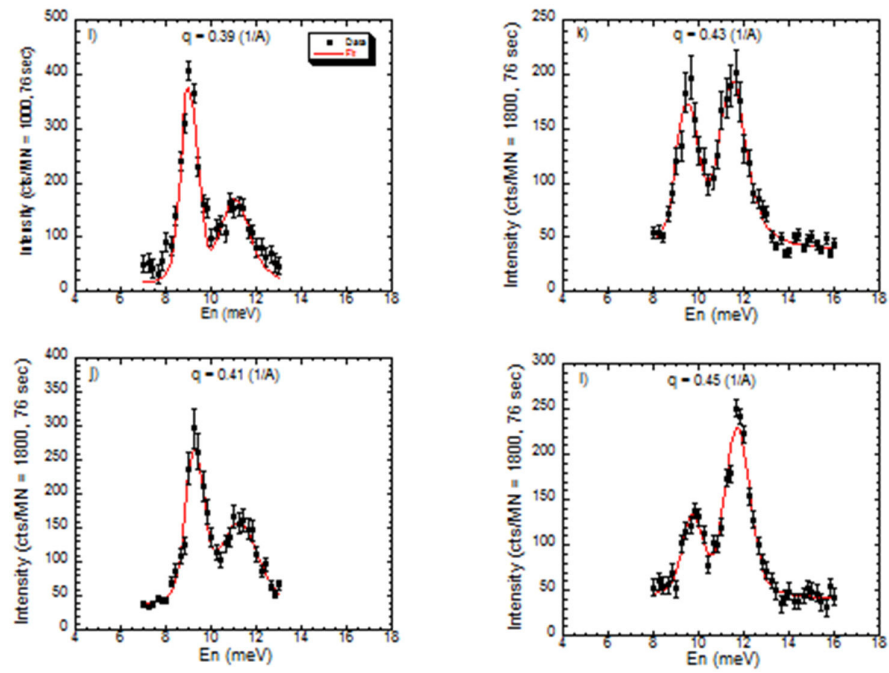
En résumé, la conductivité thermique faible est en partie expliquée par le couplage des modes acoustiques collectifs avec des modes optiques localisés qui sont liés à la géométrie des clusters et les interactions atomiques des atomes de la chaîne Co-Al-Co. L'arrangement pseudo-quasipériodique et le désordre de structure dans certains clusters impliquent une diffusion des atomes dans le réseau à l'échelle de la taille des clusters. Ainsi nous observons une forte réduction du temps de vie des phonons dans ce cas. En conséquence, il y a une réduction de la propagation des modes acoustiques, ces affirmations ne montrent que la relation entre la structure et la propagation des phonons. Dans le chapitre suivant, nous présentons nos calculs de la conductivité thermique de réseau par la méthode numérique MD-GK sur l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Ces calculs nous donneront une indication sur la valeur et le comportement de la conductivité thermique de réseau avec la complexité de la structure.

## X. Bibliographie

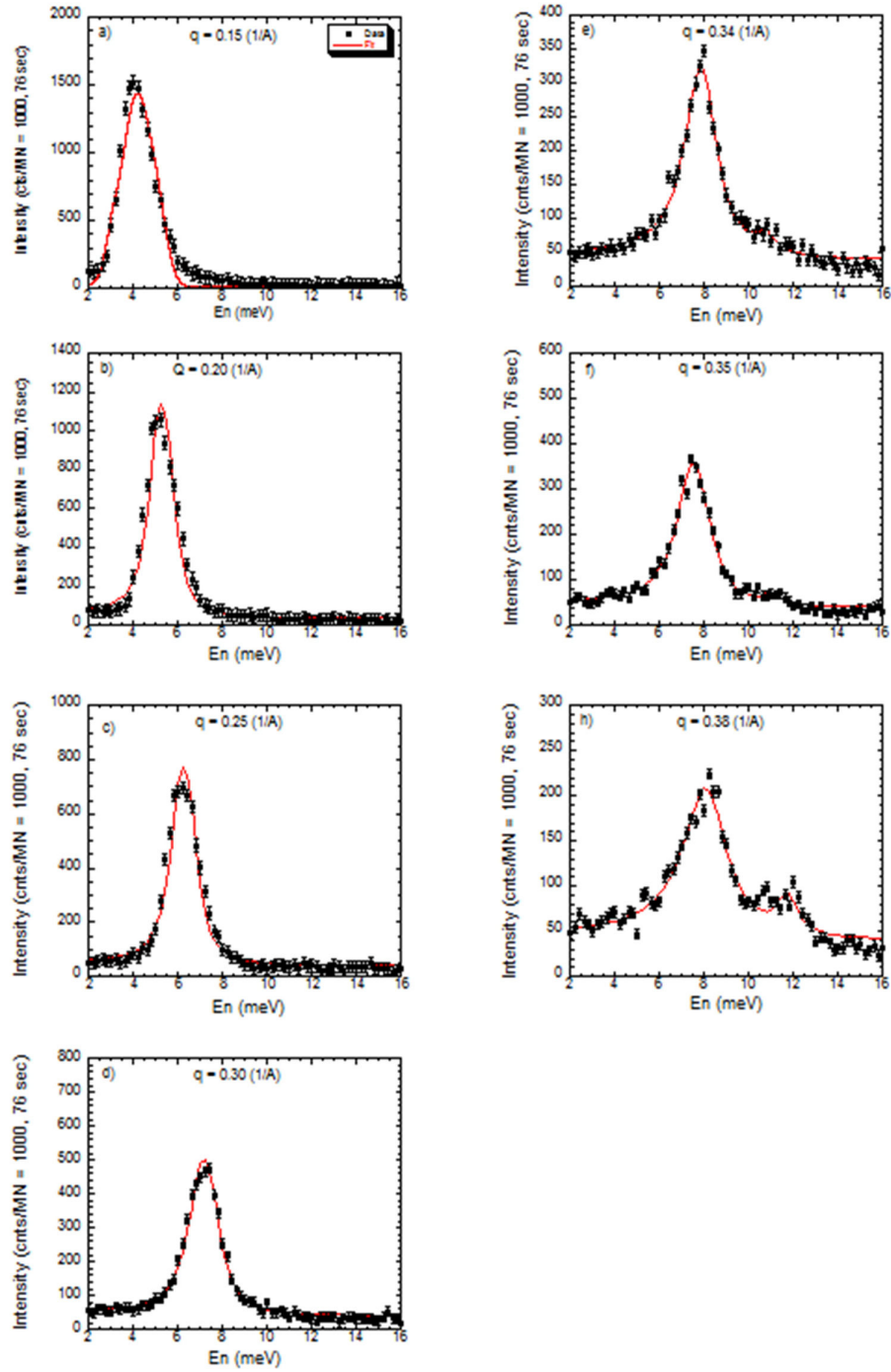
1. **K. Parlinski.** <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/Public/phrefer.html>. *Software phonon*, version 4.28. [Online] 2005.
2. **Brommer, P.** [www.potfit.sourceforge.net](http://www.potfit.sourceforge.net). [Online]
3. **Powell, M. J. D.** A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives. *The Computer Journal*. 1965, Vol. 7(4), pp. 303-307.
4. **A. Corana, M. Marchesi, C. Martini, S. Ridella.** Minimizing multimodal functions of continuous variables with the “simulated annealing” algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*. 1987, Vol. 13(3), pp. 262-280.
5. **R. Phillips, J. Zou, A. E. Carlsson, M. Widom.** Electronic-structure-based pair potentials for aluminum-rich cobalt compounds. *Physical Review B*. 1994, Vol. 49(14), p. 9322.
6. **J. A. Moriarty, M. Widom.** First-principles interatomic potentials for transition-metal aluminides: Theory and trends across the 3 d series. *Physical Review B*. 1997, Vol. 56(13), p. 7905.
7. **D. Pettifor, .** *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. Cambridge : Oxford University Press, 1995.
8. **M. de Boissieu, S. Francoual, M. Mihalkovic, K. Shibata, A. Q. R. Baron, Y. Sidis, T. Ishimasa, D. Wu, T. Lograsso, L. P. Regnault, F. Gähler, S. Tsutsui, B. Hennion, P. Bastie, T. J. Sato, H. Takakura, R. Currat, A. P. Tsai.** Lattice dynamics of the Zn–Mg–Sc icosahedral quasicrystal and its Zn–Sc periodic 1/1 approximant. *Nat. Mater.* 2007, Vol. 6, pp. 977–984.
9. **P. Brommer, F. Gähler.** Effective potentials for quasicrystals from ab-initio data. *Philosophical Magazine*. 2006, Vols. 86(6-8), pp. 753-758.
10. **S. Hocker, F. Gähler, P. Brommer.** Molecular dynamics simulation of aluminum diffusion in decagonal quasicrystals. *Philosophical Magazine*. 2006, Vols. 86(6-8), pp. 1051-1057.
11. **M. Mihalkovič, H. Elhor, J. B. Suck.** Low-energy phonon excitations in the decagonal quasicrystal  $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$  and in crystalline  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  phases. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, Vol. 294, pp. 654-657.
12. **M. Daw, S. Foiles, M. Baskes.** The embedded atom method – a review of theory and applications. *Material Science Reports*. 1993, Vols. 9 (7-8), pp. 251–310.
13. **M. Mihalkovič, W. J. Zhu, C. L. Henley, R. Phillips.** Icosahedral quasicrystal decoration models. II. Optimization under realistic Al-Mn potentials. *Physical Review B*. 1996, Vol. 53(14), p. 9021.
14. **M. Mihalkovič, I. Al-Lehyani, E. Cockayne, C. L. Henley, N. Moghadam, J. A. Moriarty, M. Widom.** Total-energy-based prediction of a quasicrystal structure. *Physical Review B*. 2002, Vol. 65(10), p. 104205.
15. **M. Krajčí, J. Hafner.** Structure and stability of quasicrystals: Modulated tiling models. *Physical Review B*. 1992, Vol. 46(17), p. 10669.
16. **Hafner, J.** *Alloy Phase Diagrams. In From Hamiltonians to Phase Diagrams*. Berlin : Springer Heidelberg, 1987. pp. 282-291.
17. **M. Mihalkovič, C. Henley.** Empirical oscillating potentials for alloys from ab initio fits and the prediction of quasicrystal-related structures in the Al-Cu-Sc system. *Physical Review B*. 2012, Vol. 85, pp. 092-102.

Annexe 7-1 : Les spectres des phonons TA (INS) et les fits dans la direction pseudo-quasipériodique ( $q_z$ )

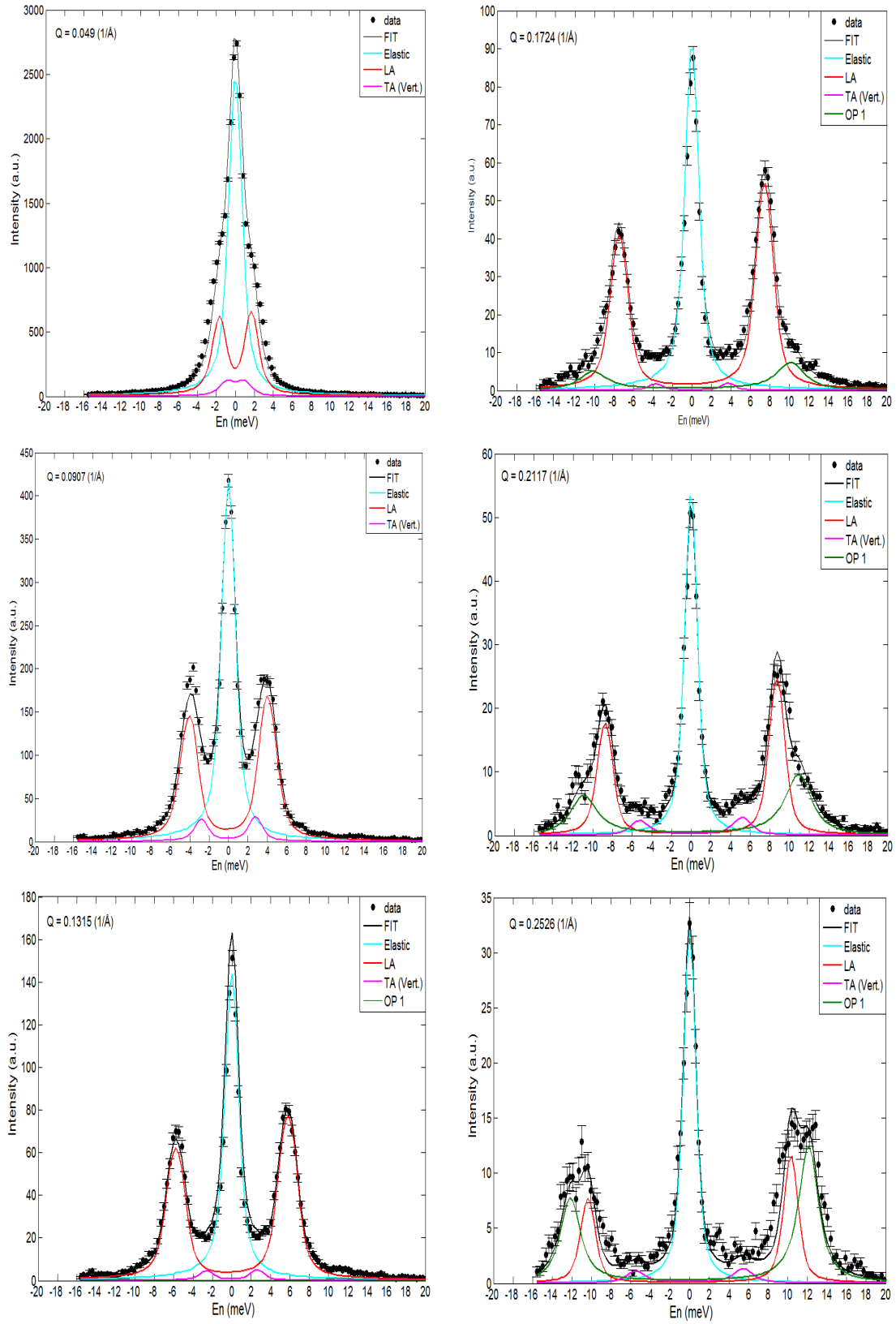


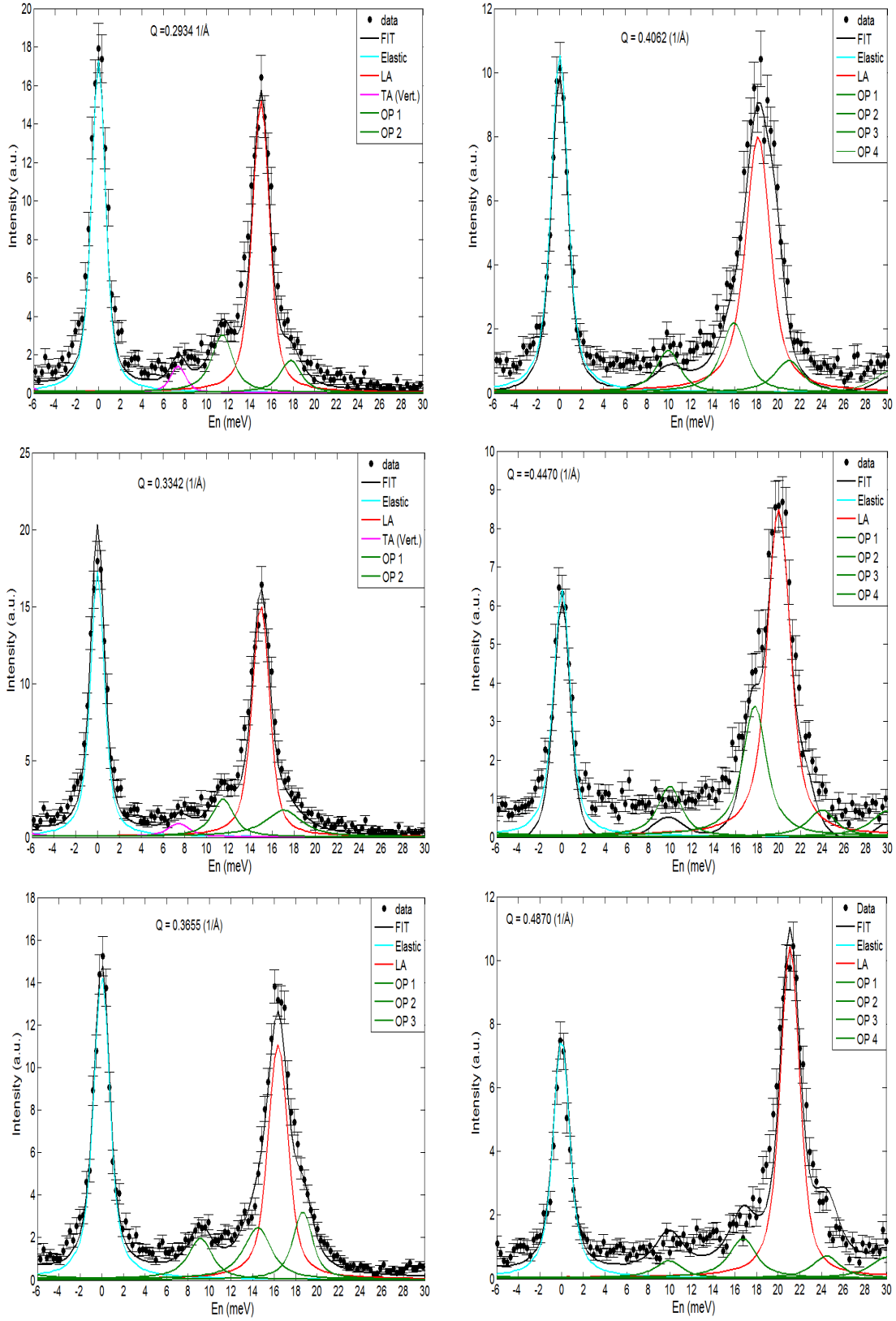


Annexe 7-2 : Les spectres des phonons TA (INS) et les fits dans la direction basse symétrie de (400)-(206)

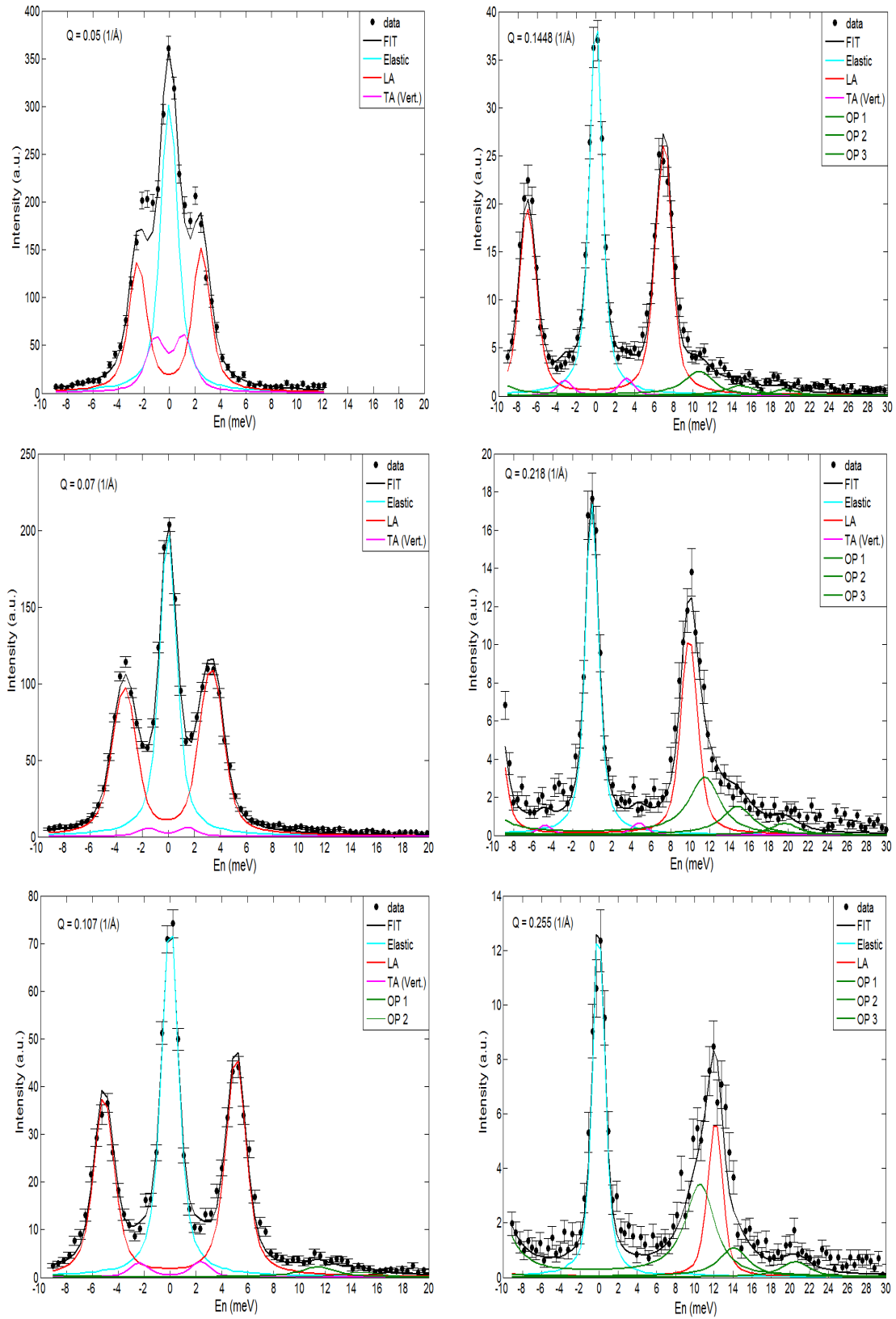


**Annexe 7-3 : Les spectres des phonons LA (IXS) et les fits dans la direction pseudopériodique**

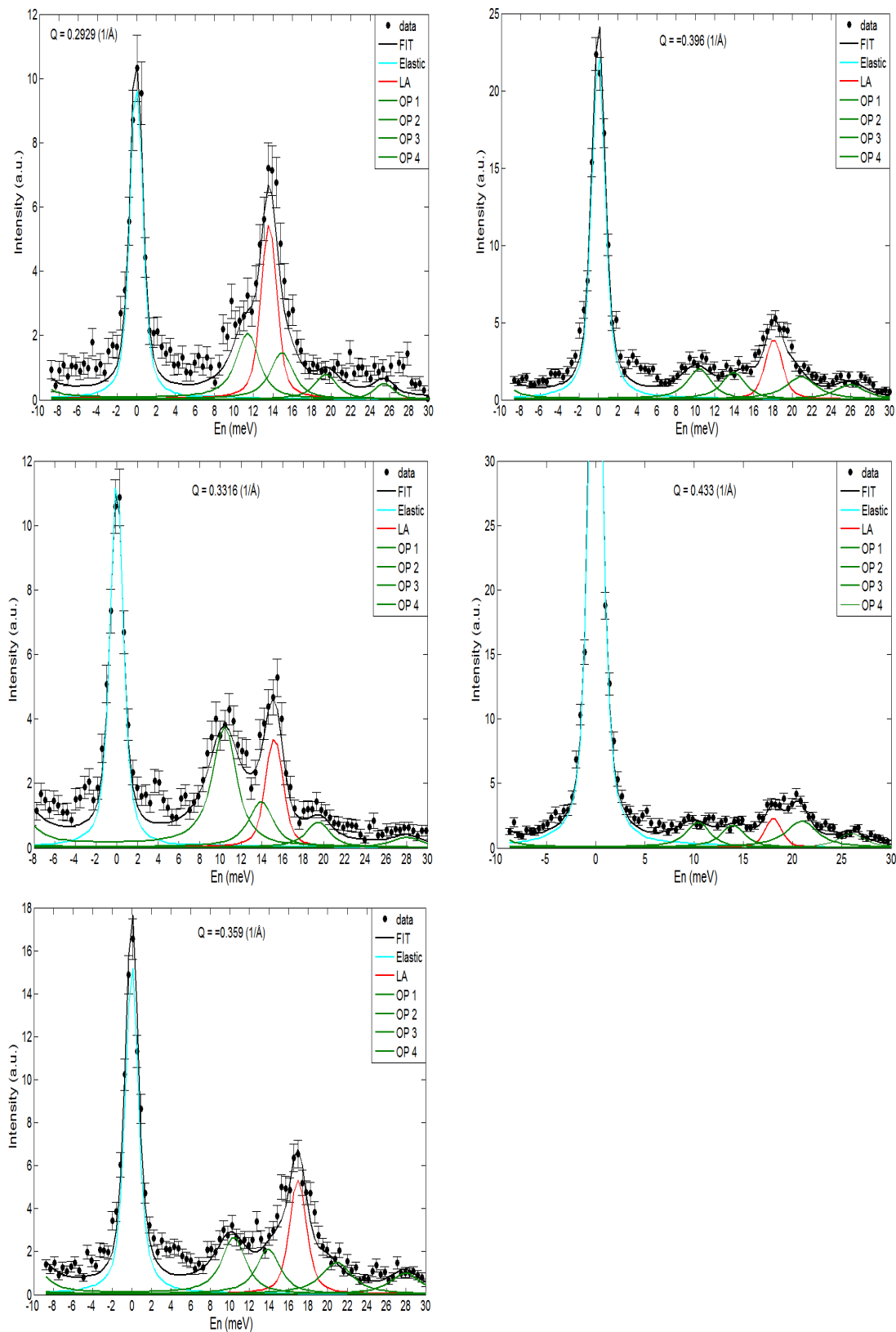




**Annexe 7-4 : Les spectres des phonons LA (IXS) et les fits dans la direction pseudo-quasipériodique**







## 8. Chapitre

### La conductivité thermique avec la méthode Green-Kubo

#### I. Introduction

Parmi la multitude de code de dynamique moléculaire disponible, LAMMPS (1) est un des plus utilisé. Il est développé aux laboratoires nationaux « *Sandia* » aux États-Unis. Ses caractéristiques excèdent les capacités de beaucoup d'autres codes dans certains domaines d'investigations notamment dans la dynamique moléculaire et son application avec la méthode de Green-Kubo. Dans le code LAMMPS il y a plusieurs méthodes implémentées pour étudier les phénomènes de transport de la chaleur. Il y a l'approche qui concerne la Dynamique Moléculaire Hors Équilibre (NEMD) ou méthode directe et la méthode de Green-Kubo. Ces méthodes ont été présentées dans le chapitre 3. Dans ma thèse, nous avons utilisé LAMMPS pour traiter la dynamique moléculaire classique avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants. Ainsi nous étudions dans une approximation anharmonique, la dynamique des modes de vibrations du réseau. Dans une seconde étape nous avons travaillé sur la méthode Green-Kubo pour calculer la conductivité thermique de réseau.

Dans LAMMPS, nous implémentons la structure du système en définissant les paramètres de la maille unitaire, les éléments chimiques composant notre système, via leur masse. Enfin nous donnons les positions atomiques, en Å, dans cette maille pour chaque atome. De plus avec LAMMPS, nous pouvons utiliser des potentiels associés à notre système avec un fichier d'entrée lequel contient les potentiels et les forces. Enfin il est possible de sauvegarder la trajectoire des atomes pour faire des analyses complémentaires. Nous faisons une analyse de la trajectoire avec le code nMoldyn (2).

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord, analyser la trajectoire obtenue à la suite de la simulation de dynamique moléculaire avec LAMMPS. Cette partie permettra de valider l'implémentation de la structure du composé complexe et les potentiels de paires semi-empiriques oscillants dans le code LAMMPS. Ensuite nous présenterons les résultats de nos calculs sur la conductivité thermique avec la méthode de Green-Kubo et LAMMPS. Dans cette étape nous étudierons plusieurs systèmes tel que l'Argon, le Silicium, le Germanium pour comprendre et valider nos simulations que nous appliquerons au final au CMAs o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

#### II. La dynamique moléculaire pour le calcul des phonons

La dynamique moléculaire est une méthode numérique permettant de calculer le mouvement des atomes (particules) d'un système en fonction du temps à des conditions de température et de pression données. À l'issue d'une simulation de dynamique moléculaire, il est possible de calculer les observables de la diffusion inélastique des neutrons à partir des trajectoires des atomes en fonction du temps via des fonctions de corrélations telles que les fonctions de Van Hove. La fonction d'autocorrélation des vitesses est une fonction intermédiaire décrivant la dynamique d'un système moléculaire. Elle révèle la nature sous-jacente des forces agissant dans le système. La fonction de corrélation de Van Hove est la représentation dynamique de la distribution des particules dans le système.

Pour obtenir une trajectoire, il faut d'abord déplacer les atomes du système de leurs positions d'équilibre par une impulsion initiale, après quoi nous laissons la structure évoluer autour de l'équilibre dans le temps. La trajectoire sera une suite de structures que nous sauvegardons sur un nombre de pas.

À l'ILL, nous utilisons le code nMoldyn pour analyser les trajectoires obtenues à la suite d'une simulation en dynamique moléculaire que ce soit pour la dynamique moléculaire classique ou ab-initio. De ce code, nous calculons les densités des états vibrationnels et les fonctions de diffusion. Dans le paragraphe suivant, nous montrerons notre utilisation du code nMoldyn dans l'analyse des trajectoires issues de la dynamique moléculaire.

### III. Analyse des trajectoires de dynamique moléculaire

L'outil nMoldyn est un package permettant l'analyse des trajectoires issues de la dynamique moléculaire. Il est particulièrement adapté pour le calcul des spectres de diffusion des neutrons. Le code nMoldyn permet de calculer plusieurs quantités décrivant la dynamique d'une structure comme le déplacement moyen (MSD), la fonction d'auto-corrélation des vitesses (VACF) aussi bien que sa transformée de Fourier (la densité des états vibrationnels) et enfin les facteurs de structure dynamiques et les fonctions de diffusion cohérente et incohérente. L'ensemble de ces analyses avec nMoldyn nous permettront dans un premier temps de valider les simulations de dynamique moléculaire et puis d'évaluer les effets sur les vibrations des atomes par rapport à la température.

#### 1. La fonction de distribution de paire

La fonction de distribution de paire est un exemple d'une fonction de corrélation, qui décrit comment, en moyenne les atomes dans un système sont disposés les uns des autres. Cette fonction de corrélation peut être aussi déduite expérimentalement à partir des données de diffractions des rayons X ou des neutrons, fournissant ainsi une comparaison directe sur l'état de la structure entre l'expérience et la simulation. Mathématiquement, la fonction de distribution de paire peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$\text{PDF}(r) = \sum_{I=1, J \geq I}^{N_{\text{species}}} n_I n_J \omega_I \omega_J g_{IJ}(r) \quad (8-1)$$

Où  $N_{\text{species}}$  est le nombre d'espèces atomiques dans la structure,  $n_I$  et  $n_J$  sont respectivement le nombre d'atome des espèces I et J. Enfin  $\omega_I$  et  $\omega_J$  sont respectivement le poids atomique des espèces associées tel qu'il soit égal à  $1/N_{\text{atomes}}$ .

#### 2. La densité des états de phonons via la VACF

La fonction d'autocorrélation décrit la similitude d'une fonction avec elle-même décalée d'un intervalle (temps, espace des  $k$ , etc.). Dans notre cas il s'agit de la fonction correspondant à la vitesse des particules dans le système. À partir de cette fonction d'autocorrélation, nous calculons la densité des états vibrationnels (DOS) des phonons. Dans la plupart des cas et pour les systèmes non-isotropes, nous attribuons l'expression de la fonction d'autocorrélation des vitesses le long d'un axe, défini par  $\vec{n}$  :

$$C_{vv,\alpha\alpha}(t, \vec{n}) = \frac{1}{3} \langle V_{\alpha}(t_0, \vec{n}) \cdot V_{\alpha}(t_0 + t, \vec{n}) \rangle_{t_0} \quad (8-2) \quad \text{où} \quad v_{\alpha}(t, \vec{n}) = \vec{n} \cdot \overrightarrow{v_{\alpha}(t)} \quad (8-3)$$

Où  $v_{\alpha} = (v_{\alpha,x}, v_{\alpha,y}, v_{\alpha,z})$  contient les coordonnées cartésiennes de la vitesse de l'atome  $\alpha$ . Le symbole  $\langle \dots \rangle$  indique ici une moyenne sur le temps. À partir de cette fonction d'autocorrélation, nous calculons le spectre des états vibrationnels des phonons tel que :

$$\text{DOS}(n, \Delta\nu) = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} C_{vv,\alpha\alpha}(n, \Delta\nu) \quad (8-4)$$

Le calcul de la fonction d'autocorrélation dépend du nombre total de pas ou des structures sauvegardés dans le temps. Mais nous calculons la densité des états de vibration en fonction des fréquences de vibration des modes. En utilisant la relation suivante  $\Delta\nu = 1 / (2 N_t \Delta T)$  nous donnons l'intervalle des fréquences auxquelles nous pouvons accéder avec la simulation avec un nombre total de pas  $N_t$ . Avec cette relation entre la durée de la simulation, via  $N_t$  et l'échantillonnage en fréquence, nous comprenons que pour obtenir un petit pas en fréquence, donc une bonne résolution du spectre de la DOS, il est nécessaire que la simulation de dynamique moléculaire soit longue.

La fonction spectrale est très souvent convoluée avec une fonction gaussienne dans le domaine des fréquences, équivalente en énergie. Cette fonction gaussienne permet de prendre en considération la résolution d'un instrument. D'ailleurs la densité des états de vibration calculée à partir de la dynamique moléculaire sera comparée avec les mesures obtenues sur les instruments TOF, mais également avec la dynamique de réseau dans l'approximation harmonique.

### 3. La fonction de diffusion

La dernière notion importante en diffusion inélastique des neutrons, est la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Elle est calculée à partir des trajectoires  $\vec{r}_i(t)$  via les fonctions intermédiaires de diffusion,  $F(\vec{Q}, t)$  puis en exécutant la transformée de Fourier de ces fonctions (voir Equ. (8-5)).

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) F(\vec{Q}, t) \quad (8-5)$$

Dans une simulation de dynamique moléculaire, la trace de la dynamique de réseau du système est conservée dans la trajectoire avec l'évolution dans le temps des positions des atomes. C'est à partir de l'évolution des positions des particules que nous calculons le terme  $F(\vec{Q}, t)$ . La fonction intermédiaire de diffusion est définie telle que:

$$F(\vec{Q}, t) = \sum_{\alpha, \beta} \Gamma_{\alpha, \beta} \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\alpha}(0)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\beta}(t)] \rangle \quad (8-6)$$

Les termes  $\vec{R}_{\alpha}(t)$  et  $\vec{R}_{\beta}(t)$  dans l'équation (8-6) sont les positions des particules notées  $\alpha$  et  $\beta$  dans la structure. Généralement nous séparons en deux contributions la fonction de diffusion. Ainsi nous pouvons introduire les expressions des fonctions intermédiaires de diffusion dite cohérente et incohérente (voir Equ. (8-7) et (8-8)). Ces fonctions dépendent des positions dans le temps des atomes, en référence aux particules du système étudié.

$$F_{\text{coh}}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha, \text{coh}} b_{\beta, \text{coh}} \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\alpha}(0)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\beta}(t)] \rangle \quad (8-7)$$

$$F_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha, \text{inc}}^2 \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\alpha}(0)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\beta}(t)] \rangle \quad (8-8)$$

Le calcul de cette fonction intermédiaire de diffusion est un challenge, car elle fait intervenir le temps et l'espace des  $\vec{Q}$ . Dans les deux cas pour obtenir une bonne représentation de cette fonction il est nécessaire de bien échantillonner dans l'espace et le temps notre simulation. Par exemple pour une boîte simulée de côté  $L$ , la valeur minimale de  $|\vec{Q}|$  accessible est  $2\pi/L$ . Si la maille de la simulation est la maille cristallographique de côté  $L$ , alors seuls les phonons de longueur d'onde inférieure et commensurable à  $L$  sont échantillonnés. Toutefois, si nous construisons une super-maille, nous pouvons prendre en compte les phonons de plus grande longueur d'onde, commensurables avec la super-maille, d'ailleurs cela nous permet de faire un échantillonnage plus fin de la zone de Brillouin. Cette approche est donc à opposer à la dynamique de réseau qui permet de calculer de façon précise les phonons de toutes longueurs d'onde, à condition que la super-maille contienne toutes les interactions interatomiques.

L'analyse de trajectoire de MD et les calculs de ces 3 fonctions est possible dans nMoldyn. Elles seront calculées dans ce chapitre car elles constituent un excellent outil que nous comparons avec la dynamique de réseau dans l'approximation harmonique et les expériences de diffusion inélastique.

### IV. L'analyse de la dynamique moléculaire sur o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>

Dans cette partie nous présentons l'analyse de la dynamique moléculaire avec nMoldyn, car nous voulons comprendre les effets anharmoniques et de température dans la dynamique de réseau dans o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. À terme nous nous intéressons aux effets engendrés sur la propagation des phonons à de longues distances, dont l'importance est non négligeable dans les phénomènes de transport comme la conductivité thermique de réseau. Cette analyse nous permettra de comparer la densité des états vibrationnels et les courbes de dispersion,  $S(\vec{Q}, \omega)$  entre l'approximation harmonique et le calcul avec les termes anharmoniques. En définitive avec cette comparaison, nous avons validé notre modèle de la structure et des potentiels de paires semi-empiriques oscillants.

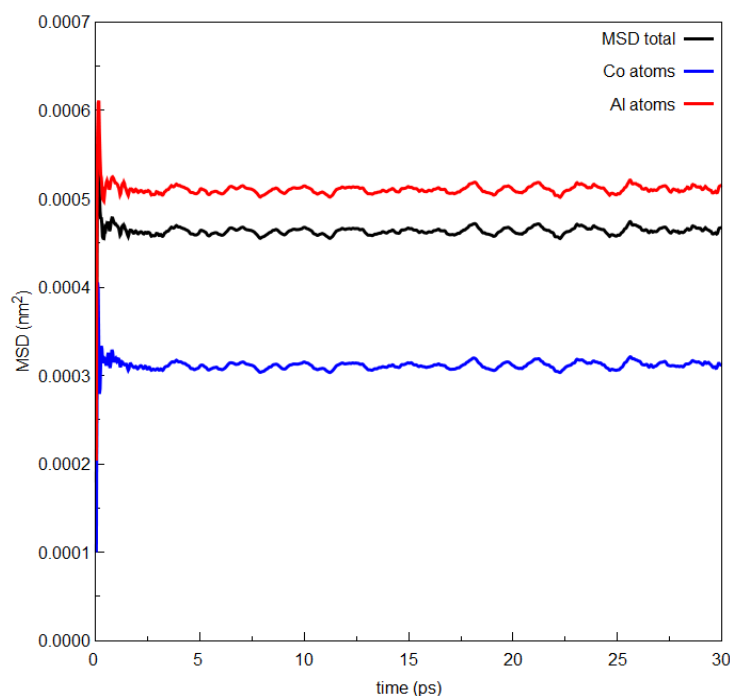
Avec la dynamique moléculaire, nous avons aussi traité la dynamique de réseau par une approche ab initio. La dynamique moléculaire ab-initio est faite avec le code VASP. Avec nMoldyn

nous pouvons aussi analyser la MD ab-initio et ainsi avoir une comparaison entre deux méthodes numériques de la MD.

### 1. La stabilité de la structure

L'un des objectifs de la dynamique moléculaire consiste à étudier les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Dans cette perspective nous devons vérifier que la structure reste stable à chaque étape de la simulation de la MD. Il y a plusieurs possibilités pour étudier la stabilité de la structure. Nous pouvons calculer la MSD « *Mean Square Displacement* » des particules et/ou la distribution des particules dans le système.

En premier lieu, nous avons étudié la MSD des atomes dans la structure. Nous évaluons l'ordre moyen des déplacements des espèces atomiques dans la structure. Dans la figure (8-1) nous avons représenté la MSD, avec une moyenne sur tous les atomes de la structure et pour chaque espèce atomique. Nous observons que les déplacements sont plus importants pour les atomes d'aluminium que pour les atomes de cobalt, car la vibration des atomes dépend de leur masse. Il y a un facteur de l'ordre de 2 entre Al et Co. Et puis les atomes d'aluminium sont plus susceptibles de vibrer car ils sont dans une matrice rigide d'atomes de cobalt. En plus certains atomes d'aluminium peuvent avoir des déplacements plus importants, comme l'atome d'aluminium au centre du cluster PB.

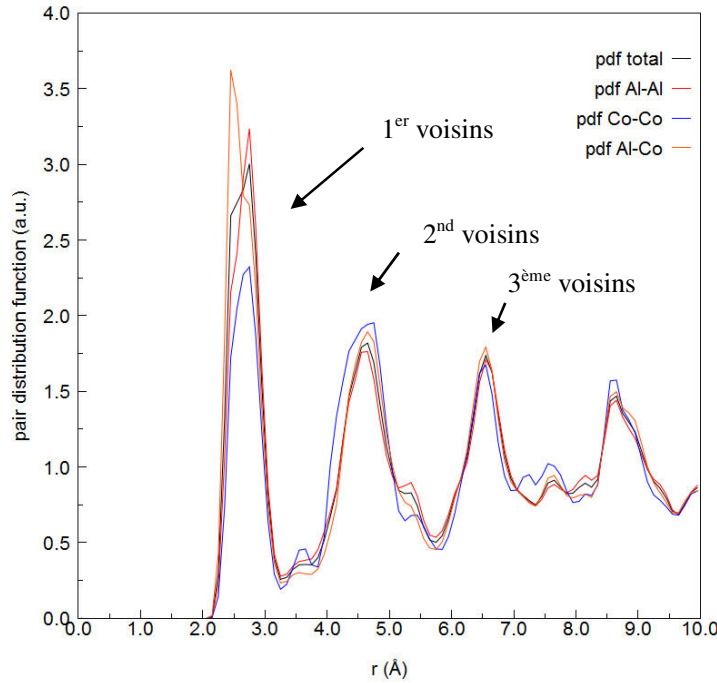


*Figure 8-1 : Calcul des déplacements atomiques dans  $\alpha\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ , (structure HS) à partir de la simulation MD classique. Nous voyons un plateau dans MSD totale et partielle, ce qui nous indique qu'il n'y a pas de diffusion des atomes dans la structure.*

Ensuite nous remarquons que la MSD de tous les atomes dans la structure (courbe noire) est plus proche de la courbe rouge correspondant aux atomes d'aluminium. La courbe noire correspond à une moyenne sur tous les atomes, donc la moyenne des deux courbes rouge et bleue. Dans la structure, du composé  $\alpha\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ , il y a plus d'atome d'aluminium que d'atomes de cobalt. Cela explique pourquoi la moyenne sur tous les atomes (courbe noire) est plus proche de la moyenne des déplacements des atomes d'aluminium (courbe rouge).

Nous avons également étudié la structure dans sa globalité dans le temps à l'issue des simulations de dynamique moléculaire. Pour cela nous avons calculé la fonction de distribution de paire,  $g(r)$ . Cette fonction décrit la distribution atomique moyenne dans la structure. Cette fonction appliquée sur la trajectoire MD peut aussi être comparée avec la structure initiale. Le calcul de la structure

moyenne de la trajectoire montre une bonne cohérence avec la structure connue du composé  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Nous retrouvons les pics forts pour les distances des plus proches voisins tels que Co-Co (2.86 Å), Al-Co (2.24 Å) et Al-Al (2.24 Å). Par ailleurs nous retrouvons les pics plus larges entre 4 et 5 Å et aussi entre 6 et 7 Å, ces derniers correspondant aux enveloppes des seconds et troisièmes voisins respectivement.



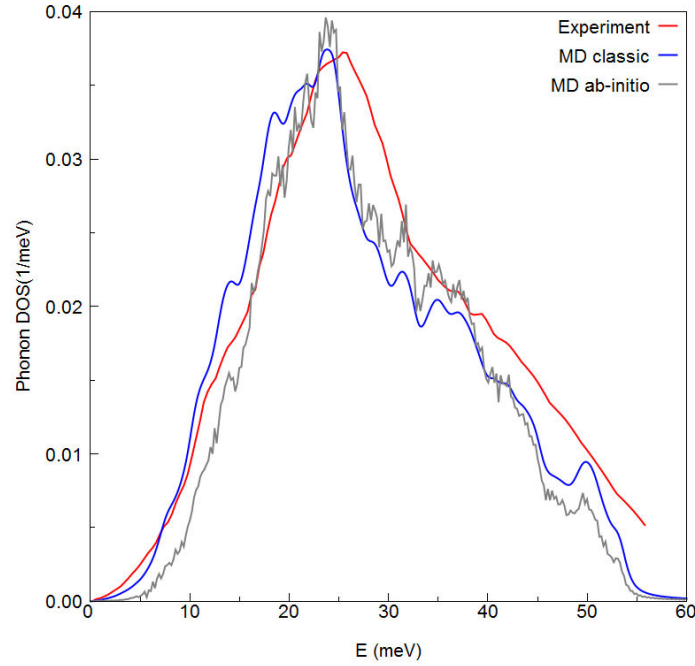
**Figure 8-2 :** Calcul de la distribution de paire  $g(r)$  dans la structure  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ , obtenue par une simulation MD classique sur le modèle (HS). Les distances entre premiers voisins estimés sont en accords avec les références de la structure données dans le chapitre 6.

## 2. La densité des états vibrationnels

Dans notre étude, nous voulons comparer le spectre de la densité des états de phonons décrivant la dynamique moyenne des atomes avec les résultats que nous avons obtenus par la méthode directe « *Lattice Dynamics* » avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants et les mesures (Figure 8-3).

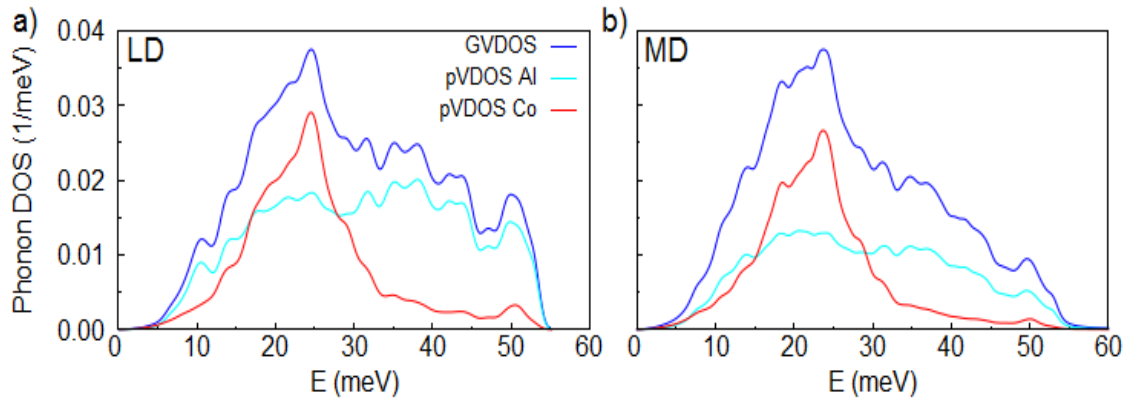
Les deux méthodes (LD et MD) portent au départ sur des différences dans les approximations que nous faisons dans le calcul de l'énergie. Dans l'approche avec la LD, nous étudions la structure en restant dans une description harmonique. Dans ce cas les atomes vibrent dans un puits de potentiel parfaitement symétrique. Par contre dans la méthode (MD), nous avons étudié la dynamique en prenant en compte les termes anharmoniques. D'autre part la MD permet d'étudier la dynamique des atomes avec des déplacements plus grands que dans l'approximation harmonique. Dans la MD nous prenons en compte les effets de la température alors que dans la LD, nous sommes à 0 K. L'intensité de la densité des états de vibrations dans la méthode LD a été corrigée par le facteur de Debye Waller pour rendre compte de la température et ainsi comparer à la MD.

Dans la figure (8-3), nous remarquons que le profil général de la densité des états vibrationnels est similaire dans les deux méthodes (LD et MD). Les états vibrationnels dans cette structure correspondent à des énergies de vibration autour de 25 meV. Nous remarquons, un effet de lissage des pics à hautes énergies, physiquement nous pouvons corrélérer ce lissage à un effet de la température. Enfin cette comparaison nous permet de montrer de manière indéniable que l'implémentation des potentiels de paires dans le code LAMMPS et la structure atomique sont correctes.



**Figure 8-3 :** Comparaison de la densité généralisée des états vibrationnels par la dynamique moléculaire ab-initio et classique. Les potentiels de paires semi-empiriques oscillants en classique et les pseudo-potentiels en ab-initio sont utilisés pour décrire les interactions. En référence nous donnons la GVDOS mesurée par M. Mihalkovič et al. (3). Un bon accord est observé.

Dans la suite nous présentons les densités totales et partielles des états vibrationnels avec la dynamique de réseau (Figure 8-4-a) et avec la dynamique moléculaire (Figure 8-4-b). Nous observons que la densité des états vibrationnels obtenue par la dynamique moléculaire est plus forte à gauche du pic central. Or nous rappelons que les états vibrationnels sur les faibles énergies correspondent à des modes acoustiques collectifs et aux modes optiques localisés. Par contre, nous observons que tous les états de vibration des atomes de cobalt sont positionnés toujours entre 15 meV et 30 meV dans la dynamique moléculaire et la dynamique de réseau. La différence que nous avons observée dans les GVDOS se confirme par la comparaison avec les densités partielles de l'aluminium. Les états de vibrations des atomes d'aluminium doivent coïncider avec les effets anharmoniques. La température induit un effet plus marqué des états localisés qui correspondent surtout aux atomes d'aluminium. Nous pensons que la structure locale doit avoir des effets plus marqués dans la dynamique moléculaire.

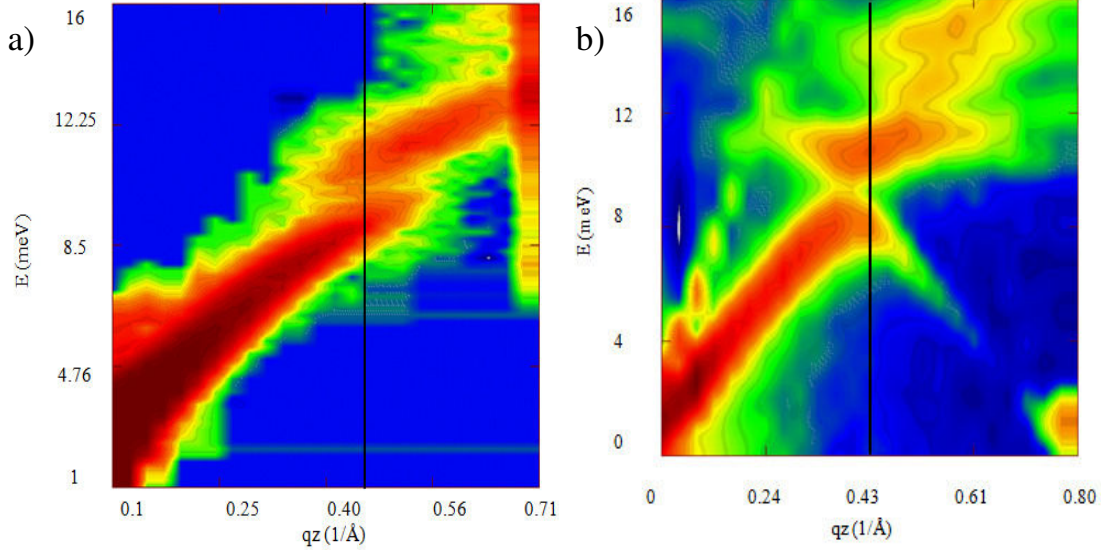


**Figure 8-4 :** Calcul des densités totales et partielles des états de phonons à 300 K a) la dynamique de réseau classique b) la dynamique moléculaire. Les pDOS sont reproduites par la MD en rapport à la LD.



### 3. Les courbes de dispersion

Dans cette section, nous présentons les courbes de dispersion suivant certains vecteurs d'onde. Tout d'abord il s'agit de la propagation des phonons dans la direction pseudo-quasipériodique  $q_z$  et polarisés dans la direction pseudopériodique  $q_x$ . Le choix de cette courbe de dispersion est le fait des observations expérimentales pour les branches de phonons. Nous avons remarqué un gap entre la branche acoustique et optique de 2.23 meV, en référence à la page 154. Il est bien visible notamment sur les données expérimentales (Figure 8-5-a). Nous présentons dans les figures ci-dessous cette courbe de dispersion, pour la figure (8-5-a), il s'agit de la dispersion mesurée sur IN22 puis dans la figure (8-5-b) cette même branche de dispersion, calculée via l'approche combinant la dynamique moléculaire classique (LAMMPS) et l'analyse de trajectoire (nMoldyn).



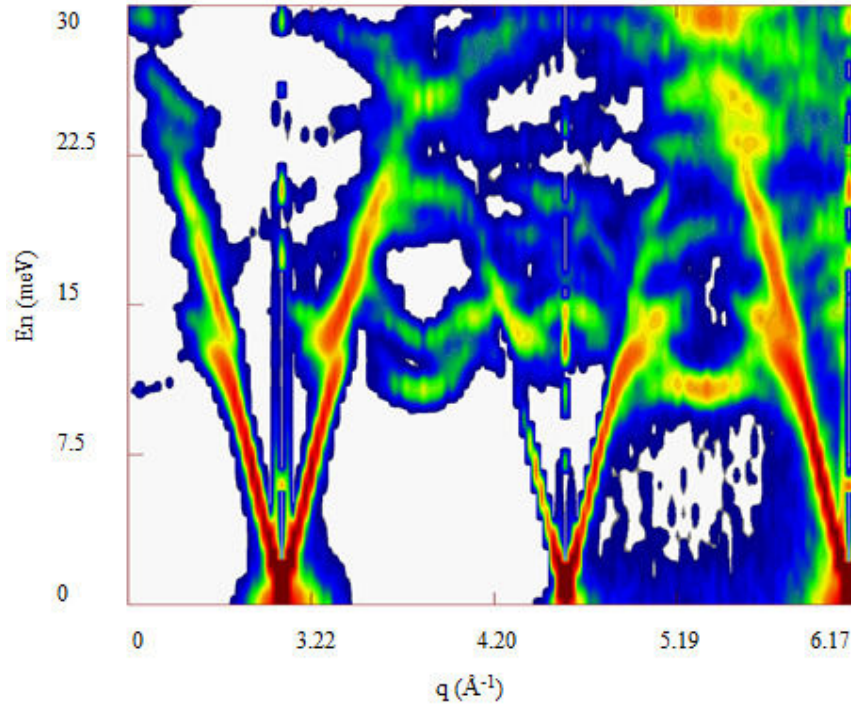
*Figure 8-5 : a) Courbe de dispersion au voisinage du pic de Bragg (400) montrant la propagation des phonons dans la direction pseudo-quasipériodique  $q_z$ . a) Le résultat a été obtenu par des mesures sur IN22. b) Le résultat de la simulation MD, et calculé avec nMoldyn à partir d'une trajectoire obtenue en MD classique (LAMMPS). Nous observons les deux branches et l'ouverture d'un gap en bord de ZB. En rouge les modes acoustiques ont une forte intensité, en bleu il s'agit du Bruit de fond.*

La comparaison entre ces deux courbes de dispersion à 300 K, montre que nos simulations de dynamique moléculaire reproduisent bien la dynamique de réseau de notre approximant  $\alpha\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Nous observons clairement les deux branches acoustique et optique. Le gap est reproduit autour de 10 meV. Il permet de bien séparer ces deux domaines. Pour obtenir les courbes de dispersion précise par la MD, nous simulons une super-maille ( $12 \times 12 \times 12$ ) par rapport à la super-maille de dynamique de réseau. Avec le facteur 12 sur la taille de la boîte de la MD, nous pouvons précisément échantillonner l'espace réciproque. D'autre part la pertinence des simulations de dynamique moléculaire a été observée dans d'autres directions. Ci-dessous nous présentons la dispersion des phonons dans la direction pseudopériodique sur plusieurs zones de Brillouin. Étant donné la difficulté pour obtenir des courbes de dispersion sur de grande distance en  $\vec{Q}$  à partir des mesures expérimentales, nous montrons seulement les résultats issus de la dynamique moléculaire (Figure 8-6) et de la dynamique de réseau (Figure 8-7).

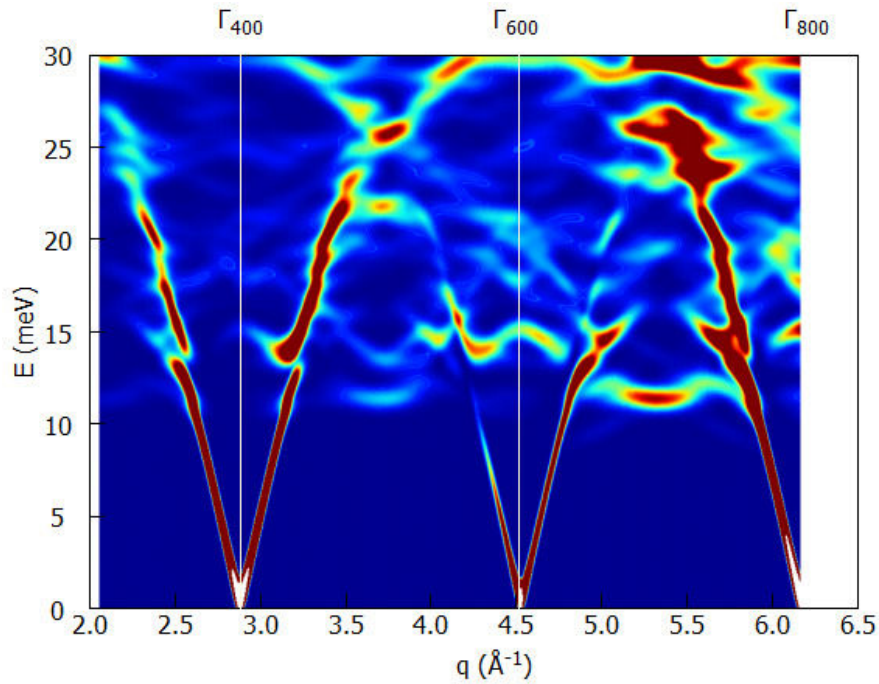
Nous avons observé sur cette courbe de dispersion des phonons de la dynamique moléculaire de petites oscillations visibles aux points  $q$  où il y a les pics de Bragg. Ces oscillations sont des effets de sur-structure. Pour comprendre ces oscillations, nous avons fait le même calcul de  $S(\vec{Q}, \omega)$  pour une maille identique à la maille de la dynamique de réseau. Dans ce cas nous n'avons pas observé ces oscillations. Le calcul de  $S(\vec{Q}, \omega)$  sur une maille petite permet d'obtenir les spectres sur les points de haute symétrie. En résumé la comparaison de la dispersion des modes de phonons montre le fort potentiel de la dynamique moléculaire et l'analyse avec nMoldyn. En plus nous pouvons prendre en



compte des effets d'anharmonicité. Ils sont très importants car ils impliquent le caractère fini de la conductivité thermique. Et d'autre part ils sont présents dans la dynamique des systèmes complexes comme nous l'avons souligné avec nos résultats dans le chapitre précédent.



*Figure 8-6 : Propagation des modes longitudinaux dans la direction pseudopériodique. Ce résultat est obtenu par la dynamique moléculaire avec les termes anharmoniques, à 300 K sur le modèle (HS).*



*Figure 8-7 : Propagation des modes longitudinaux dans la direction pseudopériodique. Ce résultat est obtenu par la dynamique de réseau classique dans l'approximation harmonique sur le modèle (HS).*

## V. Calcul de la conductivité thermique

Dans cette section nous allons décrire la méthode de Green-Kubo appliqué dans la MD laquelle permet d'estimer la conductivité thermique. Dans les années 1950, Melville Saul Green et Ryogo Kubo ont développé une expression exacte pour calculer les coefficients linéaires de transport. Ce calcul est valable pour des systèmes à température constante et dans un régime dit linéaire. Dans l'étude des processus de transport de la chaleur, il est permis de calculer la conductivité thermique, à partir de la mesure du courant de chaleur fluctuant et ensuite de calculer sa fonction d'autocorrélation intégrée sur le temps (voir Equ. (8-9)).

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^{+\infty} \sum_{i=x,y,z} \langle J_i(t) J_i(0) \rangle dt \quad (8-9)$$

Dans cette expression le terme de courant de flux de chaleur est défini par la lettre J. Ce flux est calculé en prenant en compte les contributions de toutes les particules du système. Soit pour chaque particule, nous définissons une énergie totale  $E_i$  laquelle consiste en la somme d'une contribution cinétique  $p_i^2/2m_i$  et potentielle  $V_i$ . La simplification classique de l'énergie totale sur les particules est unique même pour des interactions de paires.

La moyenne de la fonction d'autocorrélation sur les trois composantes du vecteur de courant de chaleur permet de calculer la conductivité thermique générale. Mais il est possible comme nous le verrons par la suite de calculer la conductivité thermique le long d'une direction spécifique. Pour cela nous prenons en compte seulement la composante du courant de chaleur dans cette direction. Le facteur 1/3 peut alors être omis. Les composantes des tenseurs de conductivité thermique peuvent être calculées suivant tous les axes correspondants à la boîte de la simulation. Pour le calcul du courant de chaleur J, nous utilisons les quantités utilisées dans des simulations de dynamique moléculaire par une discrétisation d'une fluctuation pour les particules du système. Car dans la méthode de Green-Kubo, nous faisons une mise hors équilibre initiale de la structure. Pour cela nous injectons une certaine énergie sur chaque particule dans la structure (voir Equ. (8-10)). Bien entendu l'énergie supplémentaire donnée au système, doit tout de même impliquer que le système reste dans un état initial proche du minimum de la surface d'énergie potentielle.

$$J(t) = \frac{d}{dt} \sum_i r_i \tilde{E}_i = \sum_i v_i \tilde{E}_i + \sum_i r_i \dot{E}_i \quad (8-10)$$

Dans cette expression (8-10) nous avons introduit le terme de perturbation sur l'énergie que nous notons  $\dot{E}_i$  tel que son expression est la suivante :

$$\dot{E}_i = v_i \cdot f_i + \sum_j (\nabla_{r_j} V_i) v_j = - \sum_j (\nabla_{r_i} V_j) v_i + \sum_j (\nabla_{r_j} V_i) v_j \quad (8-11)$$

Ainsi nous réécrivons le terme de perturbation *i.e.* le second terme de l'équation (8-10) à l'aide de l'expression de l'équation (8-11), pour obtenir l'équation (8-12).

$$\sum_i r_i \dot{E}_i = - \sum_{i,j} r_i (\nabla_{r_i} V_j) \cdot v_i + \sum_{i,j} r_i (\nabla_{r_j} V_i) \cdot v_j \quad (8-12)$$

Ce terme (voir Equ. (8-12)) peut être factorisé et puis réduit, ainsi nous introduisons le terme  $W_i$ . Il s'agit du tenseur total de Viriel lequel est défini pour chaque particule individuelle.

$$\sum_i r_i \dot{E}_i = \sum_i [\sum_j (r_j - r_i) \otimes (\nabla_{r_i} V_j)] = \sum_i W_i \cdot v_i \quad (8-13)$$

En résumé l'expression du flux (voir Equ. (8-14)) sera réduit à deux contributions, la première que nous attribuons à l'excès d'énergie cinétique des particules. Et le second terme porte sur les interactions entre plus proches voisins. Il dépend du tenseur total et exprime les contraintes dans le système.

$$J(t) = \sum_i (\tilde{E}_i + W_i) \cdot v_i \quad (8-14)$$

Cette formulation du flux de chaleur (voir Equ. (8-14)) est utilisée dans LAMMPS pour calculer le courant de chaleur car nous pouvons calculer les grandeurs dont il dépend. Ainsi il faut définir l'énergie des particules et le terme d'échange  $W_i$ . Nous les calculons via le tenseur de contrainte, les positions, les vitesses et les forces relatives sur chaque particule à chaque pas de la simulation de dynamique moléculaire. Pour plus de détails sur la méthode, voir la référence de M. Kaviani, chapitre 3 et page 137 (3).

### 1. Description d'un calcul de la conductivité thermique LAMMPS et Green-Kubo

Le calcul de la conductivité thermique MD/GK, dans LAMMPS implique plusieurs étapes de calcul (Figure 8-8). Cette approche est décrite pour l'approximant  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Elle a été également utilisée sur d'autres composés comme par exemple l'Argon, le Silicium et le Germanium.

Tout d'abord, nous avons implémenté dans LAMMPS, la structure définissant les spécifications cristallographiques de notre composé  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ainsi nous donnons dans un fichier d'entrée « .config », les paramètres de la maille unitaire avec les positions des atomes dans la maille ainsi que la masse des éléments. Nous avons procédé à l'implémentation des potentiels de paires semi-empiriques oscillants dans le fichier d'entrée « .pot ». L'utilisation d'un champ de force tabulé nécessite de définir les forces d'interaction entre les atomes en fonction de la distance qui les sépare. D'ailleurs ces deux fichiers sont nécessaires pour faire une simulation de dynamique moléculaire standard *i.e.* pour simplement calculer la trajectoire des particules dans le temps.

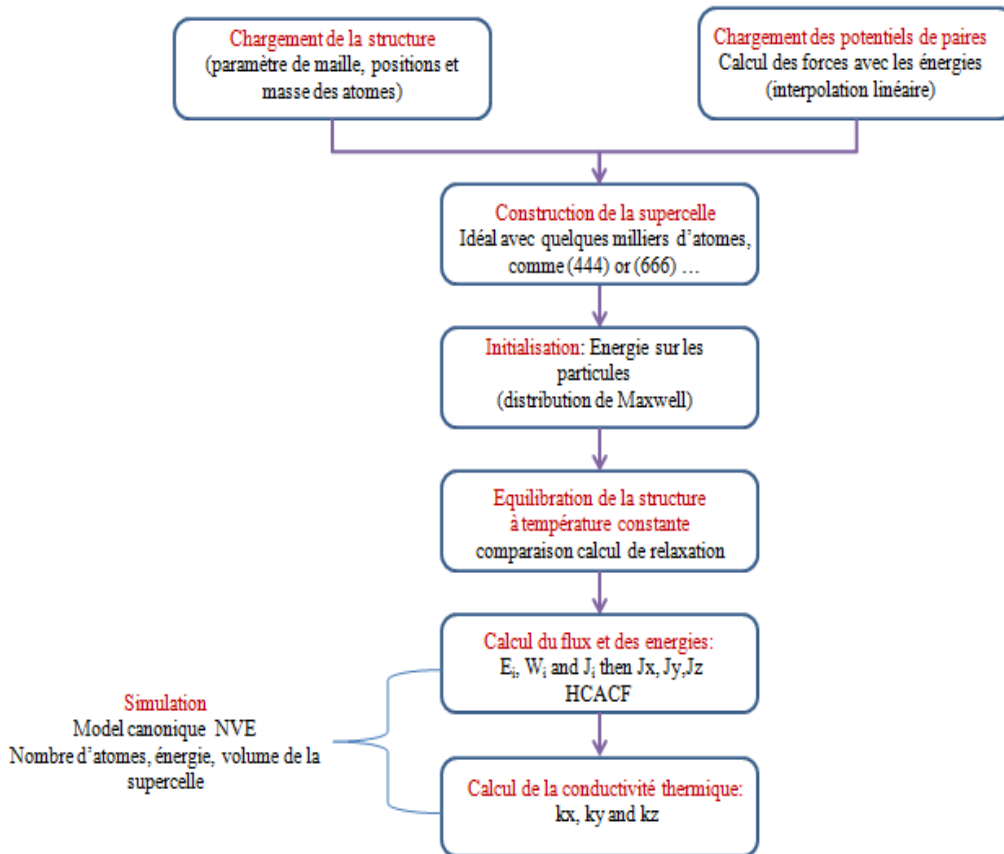


Figure 8-8 : Les étapes d'une simulation dans LAMMPS pour calculer la conductivité thermique de réseau. Ces étapes sont faites dans une simulation avec LAMMPS pour utiliser les méthodes MD et GK dont l'objectif est de calculé  $\kappa_{ph}$ .

Dans la méthode présentée dans la figure ci-dessus, premièrement l'énergie moyenne  $\langle \sum E_i \rangle$  de la structure doit être déterminée avant la phase de calcul du courant de chaleur. Le paramètre pour

démarrer ce processus de pondération, est la phase d'équilibration. Cette phase doit être assez longue en temps pour permettre la thermalisation de l'ensemble du système. D'ailleurs l'un des arguments, nous permettant de valider cette première phase a porté sur le calcul de l'énergie moyenne par atome de la structure équilibrée ainsi que les paramètres de maille et le volume de la super-maille. Par exemple l'énergie de la structure obtenue après l'équilibration dans LAMMPS a été comparée avec les valeurs de cette même énergie en (eV/atome) à la suite de la phase de relaxation suivie dans la méthode classique avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants. Dans la dynamique de réseau classique dans l'approximation harmonique, la valeur d'énergie calculée est de -0.308 eV/atomes. À la suite de la phase d'équilibration, sur 50 ps, dans la simulation de dynamique moléculaire avec LAMMPS, nous calculons une énergie d'équilibre de -0.2734 eV/atomes. Les deux valeurs sont concordantes.

Une fois que cette phase d'équilibration de la structure est terminée nous pouvons passer à la seconde étape, la phase de production. Dans celle-ci nous évaluons le courant de chaleur et à terme la conductivité thermique. Généralement nous calculons le flux de chaleur et la conductivité thermique jusqu'à la fin de la simulation. Le calcul de la fonction d'autocorrélation est fait dans la phase de production et sur un intervalle de plusieurs centaines de picosecondes. Pour cela nous devons faire une moyenne dans le temps de la fonction d'autocorrélation. Il est important de prendre un ensemble de valeurs du flux de chaleur contenu dans un domaine plus étroit que la répétition de cette procédure du calcul de la fonction d'autocorrélation pour ne pas avoir d'effet d'overlapp (Figure 8-9). Pour cela nous avons procédé à un échantillonnage du calcul de la fonction d'autocorrélation sur la trajectoire par rapport au pas de la simulation à un facteur 10. La partie en rouge dans la figure ci-dessous est une phase de calcul MD seul. Les calculs MD/GK sont faits sur les domaines en bleu. Les domaines pour  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$  et  $J_4$  ne se chevauchent pas.

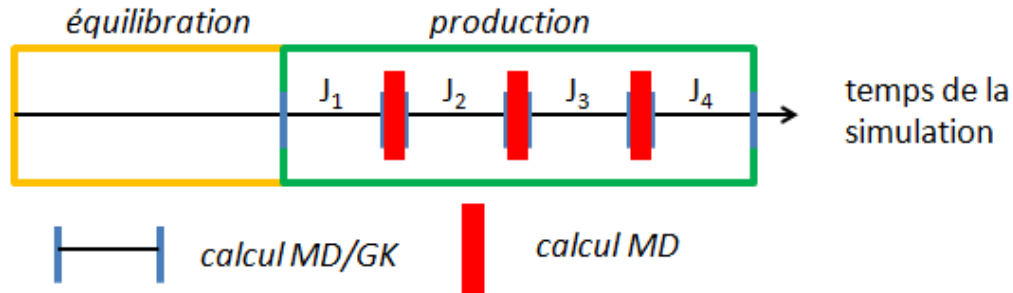


Figure 8-9 : Phase d'équilibration (50 ps) et la phase de production calcul MD et Green-Kubo (1 ns). Les deux calculs MD et GK sont faits dans une même simulation dans le temps, pour estimer  $\kappa_{ph}$ .

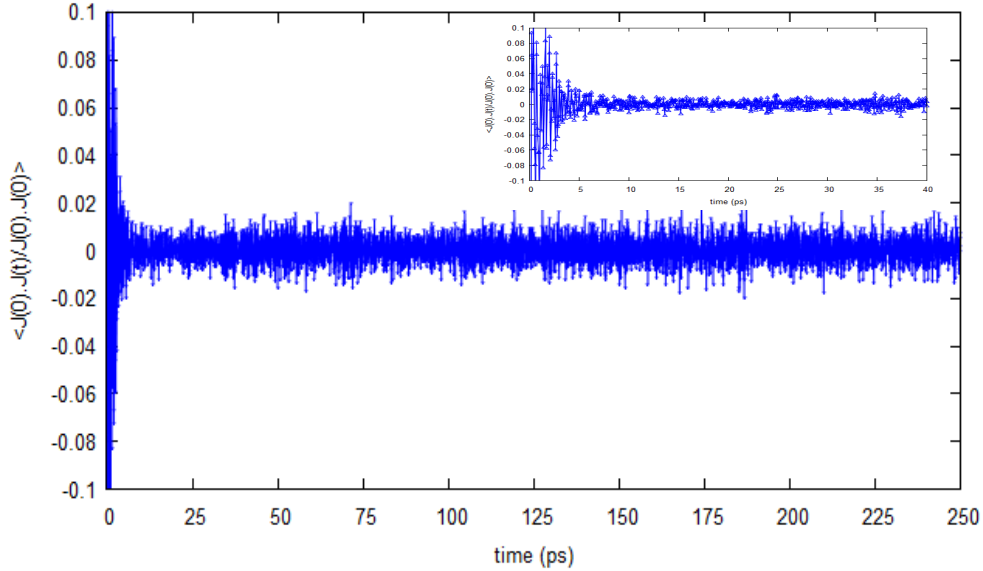
Dans la simulation et plus précisément la phase de calcul de la conductivité thermique, nous écrivons dans un fichier de sortie à tous les pas les observables nécessaires pour valider le calcul du flux de chaleur, comme la fonction d'autocorrélation et la conductivité thermique. Dans la suite nous présenterons les premiers calculs que nous avons réalisés pour valider la méthode de Green-Kubo dans LAMMPS.

## 2. Validation de la méthode Green-Kubo

Dans le calcul de Green-Kubo nous calculons le courant de chaleur  $J$  et la fonction d'autocorrélation de ce flux pour des pas de temps discret. Pour obtenir la conductivité thermique, la fonction d'autocorrélation du courant de chaleur (HCACF) doit être intégrée (voir Equ. (8-9)). Elle peut être rapidement traitée en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide (FFT).

La méthode de Green-Kubo marche bien pour des phases solides, mais il faut faire attention à la convergence de l'intégrale de cette fonction HCACF. Dans la suite nous présentons une fonction d'autocorrélation qui se rapporte à un cas typique pour un système solide (Figure 8-10). Cette fonction HCACF présente toujours une valeur forte à l'origine à  $t = 0$  puis elle diminue suivant un profil exponentiel. À partir de 20 ps, il y a des oscillations (voir encadré de la figure (8-10)). Dans nos simulations, la fonction d'autocorrélation est calculée pour prendre en compte toute la décroissance exponentielle à un temps faible. Quand la fonction de corrélation est pratiquement zéro, nous estimons

qu'elle a convergé et que le calcul de cette fonction est suffisant. Souvent nous trouvons dans la fonction de corrélation une partie oscillante. Elle peut être ignorée pour le calcul de la conductivité thermique. Ces oscillations sont induites par les oscillations du système autour de l'équilibre. D'autre part un calcul de la fonction HCACF moyenné sur plusieurs périodes réduit cette partie oscillante. Cet effet est prépondérant pour les premiers calculs de la fonction HCACF comme nous le présenterons dans l'exemple sur le Germanium.



*Figure 8-10 : Représentation de la fonction d'autocorrélation normalisée dans le calcul de MD-GK pour l'approximant  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Nous observons la décroissance suivant une fonction exponentielle à un temps plus petit que 10 ps. Puis la fonction HCACF oscille autour de zéro.*

Dans la littérature il existe différentes façons d'obtenir des résultats significatifs de la conductivité thermique par rapport au profil de la fonction HCACF dont nous avons parlé. La solution la plus simple est de définir un temps de coupure «  $t_c = \text{time-cut-off}$  ». Dans cette première méthode dite « *First Dip – FD* », l'intégral est évalué dans la première partie où la fonction HCACF décroît comme une exponentielle. Cette partie de l'intégrale est bornée par le temps  $t_c$ . D'ailleurs pour l'intégration de cette fonction HCACF, il est évident que la majeure partie du résultat de l'intégral correspond aux temps courts (exponentielle décroissante). Ainsi à partir de ce temps de coupure la fonction d'autocorrélation est assumée être à zéro. Cependant le temps  $t_c$  doit être choisi manuellement pour chaque type de simulation, selon la fonction d'autocorrélation intégrée et la durée totale de la simulation. L'étude du profil de la fonction HCACF permet d'estimer ce temps de coupure. Ensuite le paramètre  $t_c$  peut être affiné. Enfin il faut souligner que plus le système présente une conductivité élevée et plus ce temps de coupure doit être long pour obtenir la convergence de la fonction HCACF.

Une autre méthode connue pour traiter la fonction HCACF est de décrire la fonction d'autocorrélation par une autre fonction, qui tend vraiment vers zéro. Souvent la fonction de substitution est une fonction exponentielle décroissante. Cette méthode est appelée « *Exponential Fit – EF* ». Comme dans le cas précédent, il est nécessaire de définir le point en temps jusqu'où la fonction exponentielle fit la fonction HCACF. Donc ce temps de coupure est encore une fois dépendant du système étudié et notamment de la gamme temporelle et de température de la simulation. Dans les investigations sur le composé  $\beta\text{-SiC}$  (4), les auteurs n'ont pas obtenu de différences significatives dans les prédictions sur la conductivité entre les deux méthodes EF et FD.

Dans cet article de J. Dong et *al.* (5), les auteurs utilisent une fonction basée sur ce second principe (EF). Ils ont rajouté une partie supplémentaire avec une fonction cosinus pour fitter la partie oscillante (voir Equ. (8-15)) pour calculer la conductivité thermique dans différentes phases, cristallines et amorphes à base de Germanium.

$$g(t) = A \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) + \sum_j B_j \exp\left(\frac{-t}{\tau_j}\right) \cos(\omega_j t) \quad (8-15)$$

Il faut faire attention à l'utilisation d'une fonction de substitution. Elle doit également bien décrire la dynamique pour des longueurs d'ondes différentes, avec la gamme acoustique, courte donc des temps longs et aussi pour les modes optiques lesquels sont très présents dans les structures complexes, comme décrit dans les travaux, A. McGaughey et *al.* (6). Une approche semblable que celle de J. Dong et *al.* (5) a été utilisée par N. Bernstein et *al.* (7).

Dans ces méthodes, l'intégrale de la fonction d'autocorrélation est estimée jusqu'à un certain temps. Ensuite la fonction d'autocorrélation est remplacée par une fonction exponentielle décroissante pondérée par une fonction périodique ou non. Ces deux approches mènent à des résultats raisonnables. Les substitutions et ajustements par des fonctions de base peuvent amener à des erreurs considérables en remplaçant les fonctions d'autocorrélation avec des approximations. C'est notamment sur ce point que nous pouvons trouver différents résultats sur l'estimation de la conductivité thermique de réseau dans la littérature avec la méthode de Green-Kubo pour un même système. Cela peut être très problématique si comme dans le cas de nos alliages complexes la valeur de la conductivité thermique attendue est très faible et pas très bien définie par les mesures.

Une dernière méthode pour calculer la conductivité thermique à partir de la fonction d'autocorrélation du courant de chaleur est présentée dans les travaux d'Y. H. Lee et *al.* (8). Plutôt que de prendre l'opérateur de flux dans l'espace réel noté  $J(t)$ , ils calculent son opérateur inverse dans l'espace réciproque par une transformée de Fourier (voir Equ. (8-16)).

$$S(\omega) = \int_0^\infty J(t) \exp(i\omega t) dt \quad (8-16)$$

Il y a un problème avec cette approche. L'intégrale doit être calculée jusqu'à l'infini pour ne pas donner une discontinuité de la valeur au pas de temps. Or dans une simulation de dynamique moléculaire, la limite dans le temps est de l'ordre de la microseconde et généralement nous travaillons avec des pas de temps qui sont dans la femtoseconde. Encore une fois il est nécessaire d'introduire un temps de coupure artificiel, qui est déterminé par les caractéristiques sur le temps et sur la taille de la super-maille de la simulation.

Les conditions de périodicité nous permettent de nous affranchir des effets de surface, lesquels sont perturbants pour les calculs de la conductivité thermique. Une manière de diminuer ces oscillations et leurs effets consiste à faire les simulations sur des super-maillages avec des tailles importantes. Pour les calculs exécutés dans ma thèse, nous avons utilisé un temps de coupure pour la fonction d'autocorrélation et également des simulations sur des systèmes dont la taille est de l'ordre de 60 Å à 100 Å dans les trois directions (x, y et z). Bien entendu les effets de taille ont été étudiés pour être sûr que nous avons pris une super-maille suffisamment grande pour décrire les modes de grande longueur d'onde. Ensuite nous savons qu'avec la dynamique moléculaire, la phase d'équilibration est importante. Donc comme dans une simulation MD simple, pour les calculs de Green-Kubo nous avons veillé à ce que le système soit équilibré à la fin de la première phase et que notre estimation de la conductivité thermique ne diffère pas en fonction de la durée de la phase d'équilibration.

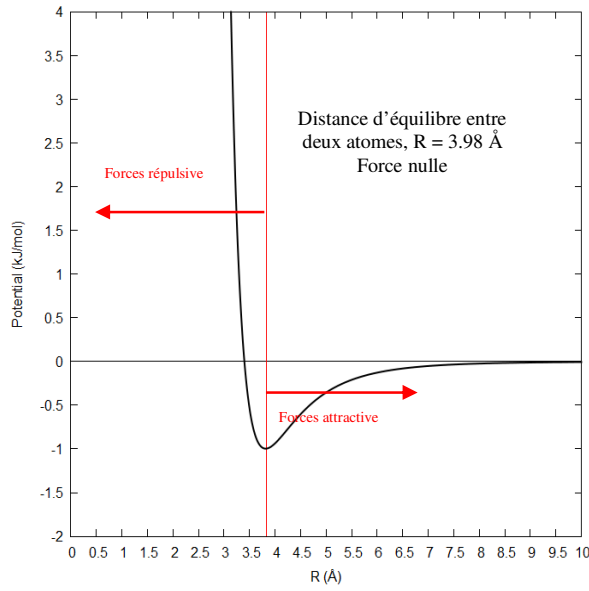
Pour prendre en compte l'origine statistique de la méthode de Green-Kubo, plusieurs simulations de dynamique moléculaire sont effectuées. Elles diffèrent seulement dans la phase d'initialisation de la structure via un générateur de nombre aléatoire qui nous permet de distribuer un excès d'énergie sur chaque particule de la structure de manière indépendante entre chaque simulation. L'apport est fait sur l'initialisation des vitesses des particules selon une distribution de Maxwell. Cette initialisation différente pour chaque simulation donne de l'importance à la phase d'équilibration du calcul MD. La valeur de la conductivité thermique est estimée sur une moyenne d'un ensemble de simulations. Par contre les autres paramètres comme le temps total, le pas de temps et la taille de la super-maille sont identiques pour chaque simulation. Cette moyenne a été faite pour tous les résultats de la conductivité thermique que nous présentons dans ma thèse. D'ailleurs, il est possible d'indiquer une erreur sur chaque pas de temps des simulations par rapport à la valeur moyenne sur l'ensemble des simulations.



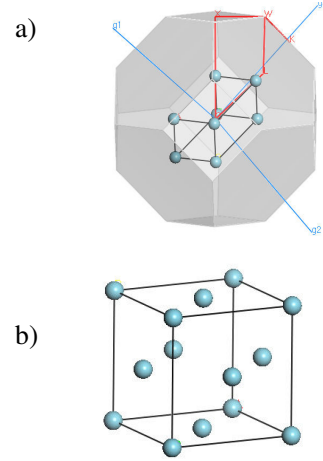
## VI. L'argon

Les gaz nobles (Néon, Argon, Krypton, Xénon, Radon) cristallisent et adoptent une structure cubique à faces centrées (cfc). Ces cristaux moléculaires présentent des interactions garanties par des interactions de type van der Waals. Ces interactions sont également faibles. Il en résulte en particulier une température de fusion très faible autour de 83.8 K. Nous avons étudié l'argon cristallin et appliqué la dynamique moléculaire et la méthode Green-Kubo sur ce cristal. Pour l'argon les interactions sont décrites par des potentiels de type Lenard-Jones, référence de N. W. Ashcroft (9) couramment utilisée dans les simulations de dynamique moléculaire pour l'Argon (Figure 8-11), avec  $\epsilon_{LJ} = 1.67 \times 10^{-21}$  J et  $\sigma_{LJ} = 3.40$  Å (voir Equ. (8-17)). Pour ce type de potentiel et dans leur application dans une simulation de dynamique moléculaire, nous avons posé un rayon de *cut-off* équivalant à  $R_{\text{cut-off}} = 2.5 \times \sigma = 8.5$  Å.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8-17)$$



**Figure 8-11 :** Potentiel intermoléculaire de Lenard Jones pour le cristal d'Argon.

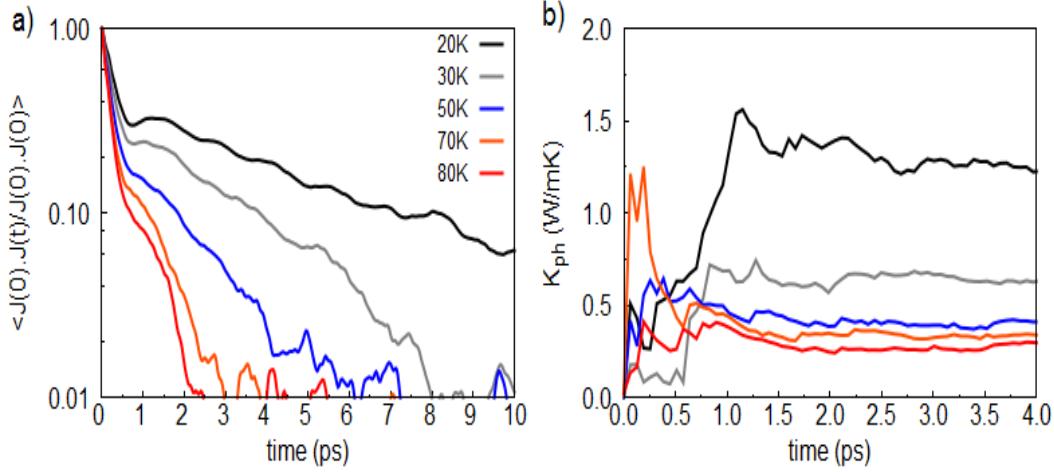


**Figure 8-12 :** Cristal Argon, a) maille primitive et l'espace réciproque, b) maille cubique face centrée.

Pour l'argon, la simulation de dynamique moléculaire a été faite sur une super-maille dont la taille est de  $43.008$  Å<sup>3</sup> soit  $(8 \times 8 \times 8)$  par rapport à la maille cubique cfc (Figure 8-12-b). Il y a 2048 atomes dans cette super-maille. Le pas de temps de la simulation MD est de 4 fs, une équilibration sur 400 ps et une phase de production de 4 ns complètent les caractéristiques de notre simulation. Enfin pour la partie Green-Kubo, nous avons calculé la fonction d'autocorrélation sur 10 ps.

La fonction d'Autocorrélation du flux de chaleur normalisée est présentée dans la figure (8-13-a) pour des températures différentes. Comme nous nous y attendons la décroissance de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur est plus lente pour les basses températures. Il est intéressant de remarquer, qu'aucune des courbes ne suit une décroissance exponentielle simple, car nous voyons deux régimes. La partie à faible temps montre un profil d'exponentiel simple dont le temps caractéristique est :  $\tau_1 = 0.4$  ps en comparaison avec les résultats de K. V. Tretiakov et *al.* (10) soit  $\tau_1 = 0.19$  ps. Nous avons remarqué que les deux parties de la fonction HCACF contribuent avec un poids non négligeable dans l'intégrale de cette fonction d'autocorrélation. Par contre la première décroissance semble similaire quel que soit la température mais par la suite le profil de cette fonction HCACF change entre les différentes courbes de la figure (8-13-a). Il est donc important de prendre en compte un temps de calcul long pour cette fonction HCACF car c'est dans le second régime que nous pensons trouver la différence sur le profil de la conductivité thermique par rapport à la température. La figure (8-13-a) montre que ce

temps de 10 ps est suffisant pour toutes les températures exceptées pour 20 K qui impliquerai un calcul plus long. Ces observations sont corrélées par la figure (8-13-b) qui montre la convergence du calcul de conductivité thermique dans le temps, pour toutes les températures.



**Figure 8-13 :** a) Fonction HCACF en fonction du temps, soit 10 ps et b) La conductivité thermique dans l'argon cristallin à différentes températures. Nous voyons que la fonction HCACF doit être à zéro pour que  $\kappa_{ph}$  est convergée.

Dans une seconde étape, nous estimons la distance de parcours des phonons à ce temps caractéristique en utilisant l'équation de la théorie cinétique. Avec la chaleur spécifique  $C_v = 3 \times N_{\text{atomes}} \times k_B$ , où  $V_s$  correspond à la vitesse du son et  $\kappa_{ph}$  extrait de nos résultats (Tableau 8-1). Ainsi nous obtenons un temps décrivant la propagation des phonons assez similaire pour chaque température. À 70 K, la comparaison entre  $\tau_l = 0.4$  ps du premier régime et  $\tau_{\text{Kin}} = 0.38$  ps, révèle que la théorie cinétique est en accord avec les résultats de la méthode de Green-Kubo et nos observations sur l'évolution de la fonction HCACF.

$$l_{ph} = \frac{3 \cdot \kappa_{ph}}{C_v \cdot V_s} \quad (8-18)$$

$$\text{ou} \quad \tau_{ph} = \frac{3 \cdot \kappa_{ph}}{C_v \cdot V_s^2} \quad (8-19)$$

<b>70 K</b>	$\kappa_{ph} = 0.26 \text{ W/m.K}$	$\kappa_{ph} = 0.29 \text{ W/m.K}$ (10) (11)
<b>55 K</b>	$\kappa_{ph} = 0.32 \text{ W/m.K}$	$\kappa_{ph} = 0.352 \text{ W/m.K}$ (10) (11)

**Tableau 8-1 :** Comparaison de la conductivité thermique estimée pour l'argon avec les références bibliographiques (simulations et expériences). Nous avons un bon accord, de nos calculs avec les références.

## VII. Le silicium

Le silicium a une structure du type « diamant », forme dérivée de la structure (cfc) avec un paramètre de maille de  $a_{\text{maille}} = 5.43 \text{ \AA}$  (Figure 8-14) issu de la référence de W. C. O'Mara et al. (12).

Pour la dynamique moléculaire classique du silicium, nous avons utilisé des potentiels à 3-corps de type F. Stilling et T. A. Weber (13). Le potentiel de Stillinger-Weber (SW) est un potentiel interatomique proposé en 1985 pour la modélisation du silicium cristallin (voir Equ. (8-20)). Il est composé de deux termes : un potentiel à deux corps (voir Equ. (8-21)) Pour présenter l'interaction entre deux atomes voisins et un potentiel à trois corps (voir Equ. (8-22)), ce dernier étant spécifiquement ajouté pour favoriser énergétiquement l'environnement tétraédrique des atomes. La sommation dans l'équation (8-20) est sur tous les atomes voisins  $j$  et  $k$  de  $i$  avec un rayon de  $r_{\text{cut-off}} = a_{\text{maille}} \times \sigma$ . Ce potentiel



constitue un modèle empirique satisfaisant pour le silicium monocristallin (structure cristalline cfc). Il est fréquemment utilisé dans les calculs de dynamique moléculaire pour étudier les fréquences de vibrations dans le silicium.

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{i,j}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{i,j}, r_{i,k}, \theta_{i,j,k}) \quad (8-20)$$

$$\phi_2(r_{i,j}) = A_{i,j} \varepsilon_{i,j} \left[ B_{i,j} \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{p_{i,j}} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{q_{i,j}} \right] \exp \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j} - a_{i,j} \sigma_{i,j}} \right) \quad (8-21)$$

$$\phi_3(r_{i,j}, r_{i,k}, \theta_{i,j,k}) = \lambda_{i,j,k} \varepsilon_{i,j,k} [\cos \theta_{i,j,k} - \cos \theta_{0i,j,k}]^2 \exp \left( \frac{\gamma_{i,j} \sigma_{i,j}}{r_{i,j} - a_{i,j} \sigma_{i,j}} \right) \exp \left( \frac{\gamma_{i,k} \sigma_{i,k}}{r_{i,k} - a_{i,k} \sigma_{i,k}} \right) \quad (8-22)$$

Dans l'expression de ce potentiel, nous avons pris les paramètres suivants :  $\varepsilon = 2.1683$  eV,  $\sigma = 2.0951$  Å,  $a = 1.80$ ,  $\lambda = 21.0$ ,  $\gamma = 1.20$ ,  $\cos(\theta) = -0.33$ ,  $A = 7.04$ ,  $B = 0.60$ ,  $p = 4.0$ . Les propriétés de ces potentiels pour le silicium donc de Stilling-Weber et Tersoff ont été discutées dans la publication de Porter *et al.* (14). Notre choix sur les potentiels de Stilling-Weber a été dicté par cette référence.

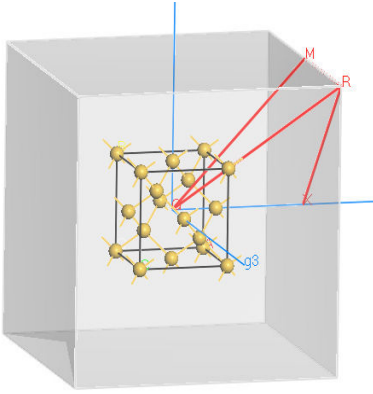


Figure 8-14 : Structure cristalline en diamant du silicium avec 8 atomes dans la maille multiple, en gris il s'agit de la représentation de l'espace réciproque.

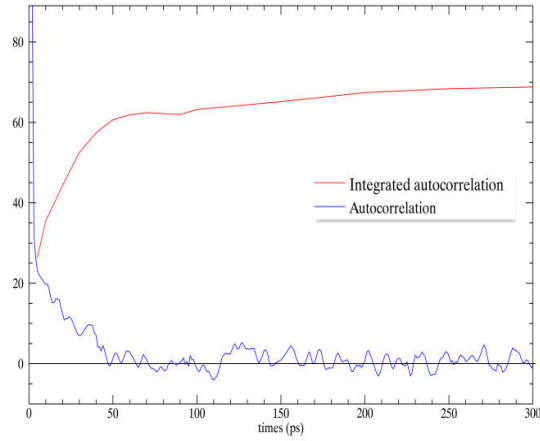


Figure 8-15 : Courbe de la fonction d'autocorrélation du flux, avec en bleu la sommation sur les 6 calculs de cette fonction sur 300 ps et en rouge l'intégration de la fonction d'autocorrélation.

La simulation de dynamique moléculaire a été faite sur une super-maille de 54.31 Å, soit (10×10×10). Ensuite le pas de temps de la MD est de 1 fs et la durée totale est de 3.5 ns, avec une phase d'équilibration de 100 ps. La fonction d'autocorrélation est calculée sur un intervalle en temps de 300 ps. Il faut calculer la fonction HCACF sur une plage au minimum de 300 ps pour que nous puissions reproduire la décroissance totale de la fonction d'autocorrélation (Figure 8-15). D'ailleurs le temps caractéristique correspondant à cette décroissance est sensiblement plus long que dans le cas précédent pour l'argon. Les résultats sur le silicium ont été produits sur une large super-maille. Pour définir les paramètres de nos simulations, nous nous sommes basés sur les indications données dans les publications de C. J. Glassbrenner *et al.* (15) et puis de K. Esfarjani *et al.* (16). Il est difficile d'estimer la conductivité thermique pour le silicium cristallin. Néanmoins dans leurs travaux ils ont montré que nous pouvons réduire les erreurs sur l'estimation de la conductivité thermique lorsque la taille de la super-maille est augmentée. C'est pour cela qu'une super-maille 10 fois plus grande dans chaque direction par rapport à la maille (cfc) du silicium a été utilisée pour nos simulations.

À la lecture des investigations de la conductivité thermique, nous devons indiquer quelques contradictions entre des résultats publiés sur le Silicium avec le potentiel SW et la méthode MD-GK. P. K. Schelling *et al.* (17) et S. G. Volz *et al.* (18) ont calculé une conductivité thermique dans un accord

raisonnable à 30 % avec les valeurs obtenues par les expériences de D. A. Broido et *al.* (19). D'une part, ils ont explicité en résolvant l'équation Boltzmann que la valeur de la conductivité thermique avec le potentiel SW est généralement plus élevée telle que  $\kappa_{ph,SW} \geq 4 \times \kappa_{ph,exp}$  par rapport à la mesure. D'autre part D. P. Sellan et *al.* (20) ont aussi fait des simulations GK-MD et ils ont également examiné les effets de la taille du système pour calculer la conductivité thermique du silicium avec les potentiels SW. Ils ont trouvé à  $T = 500$  K une valeur de  $\kappa_{ph} = 132$  W/m.K, ce qui est de 70 % plus grand que la valeur expérimentale autour de 80 W/m.K, par contraste avec les estimations de D. A. Broido et *al.* (19). Ces résultats montrent la grande disparité dans les calculs de  $\kappa_{ph}$  dans le silicium pour la méthode MD-GK.

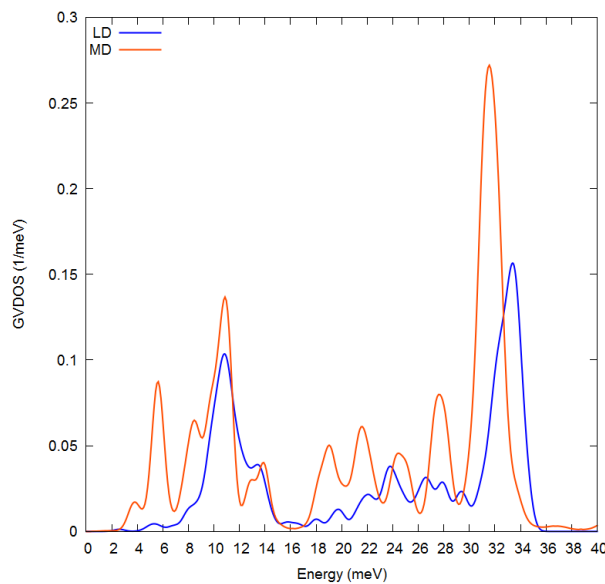
Nous avons synthétisé dans le tableau ci-dessous une comparaison de nos résultats pour le silicium et les valeurs publiées. Ces références sont des mesures expérimentales mais également des calculs avec la dynamique moléculaire et la méthode de Green-Kubo. Nous présentons un accord correct de nos calculs avec les résultats publiés pour la conductivité thermique du silicium.

<b>500 K</b>	<i>Sim</i> : $\kappa_{ph} = 84$ W/m.K	<i>Exp</i> : $\kappa_{ph} = 76.2$ W/m.K (15) <i>Sim</i> : $\kappa_{ph} = 80$ W/m.K (8) (18)
<b>300 K</b>	<i>Sim</i> : $\kappa_{ph} = 112$ W/m.K	<i>Exp</i> : $\kappa_{ph} = 130$ W/m.K (15)

**Tableau 8-2 :** Comparaison de la conductivité thermique estimée pour le silicium avec des références bibliographiques. Nous avons aussi un bon accord, de nos calculs avec les références.

## VIII. Le germanium

Le germanium, comme le silicium a une structure de type « diamant » avec un paramètre de maille de 5.65 Å et un groupe d'espace Fm-3m (cubique) voir la référence de H. P. Singh (21). Cet échantillon est très intéressant dans le cadre de notre étude de la conductivité thermique dans le clathrate d'or et le germanium avec notre modèle phénoménologique qui fera l'objet du chapitre (11). Les résultats de la dynamique moléculaire et aussi de la méthode de Green-Kubo sont sensiblement différents suivant le type de potentiel utilisé pour décrire les interactions interatomiques et cela est aussi le cas dans la structure diamant du germanium. Il existe différents types de potentiels dans la littérature pour le Germanium. Le premier est le potentiel de type Tersoff (22) que nous avons utilisés dans nos simulations. Il existe aussi les potentiels de Stillinger-Weber, aussi présenté pour le Silicium de K. Ding et H. C. Andersen (23) pour décrire les interactions dans la structure diamant.



**Figure 8-16 :** Comparaison de la GVDOS, par la LD (CASTEP (24)) et la MD (LAMMPS).

Pour valider les potentiels du Germanium, nous avons calculé sur une trajectoire de MD avec les potentiels de Tersoff, la densité des états de phonon et les courbes de dispersion pour comparer avec les calculs de dynamique de réseau avec la DFT. Nous avons obtenu un accord correct sur la densité des états de phonons pour la MD classique et les potentiels de Tersoff en comparant avec la dynamique de réseau utilisant la DFT et l'approximation LDA (Figure 8-16). L'approximation LDA, est une fonctionnelle mieux adaptée que GGA pour étudier les semi-conducteurs, du fait des effets de volume des charges.

Pour le germanium aussi, il y aura de grandes fluctuations dans la fonction d'autocorrélation en fonction du temps, donc il sera nécessaire de faire une pondération sur plusieurs simulations dont seules les conditions initiales changent pour obtenir une estimation de la conductivité thermique fiable. Ceci sera l'objet de cette étude sur le germanium.

La valeur expérimentale attendue pour la conductivité thermique du germanium à 300 K est de l'ordre de 62 W/m.K (15) de même pour les estimations des calculs MD-GK (25). Nos résultats sont moyennés sur 20 simulations de MD-GK, pour lesquelles la mise hors équilibre change. Chaque simulation est faite sur 15 millions de pas, avec un pas de temps de 1 fs soit 15 ns. Dans la figure (8-17-a) nous présentons la fonction HCACF normalisée sur l'intervalle de temps. Nous remarquons clairement des oscillations de la fonction d'autocorrélation en orange qui correspond à un temps très court de la simulation MD et par conséquent à une moyenne sur quelques valeurs de ce flux de chaleur. Si nous comparons avec la courbe en bleu laquelle correspond au calcul de cette fonction d'autocorrélation après une simulation plus longue de 15 ns. Le comportement est sensiblement différent. Dans les premiers pas du calcul sur quelques dizaines de fs, la fonction HCACF diminue rapidement de 1 à une valeur près de 0.3. Ceci est dû à un déphasage du courant de chaleur à cause de la multitude de modes vibrationnels. Pour des temps courts la décroissance est semblable à une exponentielle, bien qu'il y ait de petites amplitudes oscillantes.

Sur la figure (8-17-b), nous présentons la conductivité thermique calculée sur un temps total de 15 ns. Nous remarquons que le profil de la conductivité thermique évolue fortement aux débuts pour toutes les simulations ceci à cause des fortes oscillations dans la fonction HCACF. Ensuite ce profil se stabilise, la conductivité thermique converge vers la solution pour la simulation. Par la suite nous estimons une valeur de 77 W/m.K sur la moyenne de nos 20 simulations pour la conductivité thermique du germanium cristallin à 300 K. Nos simulations donnent une conductivité thermique dans la gamme de 60 W/m.K à 90 W/m.K.

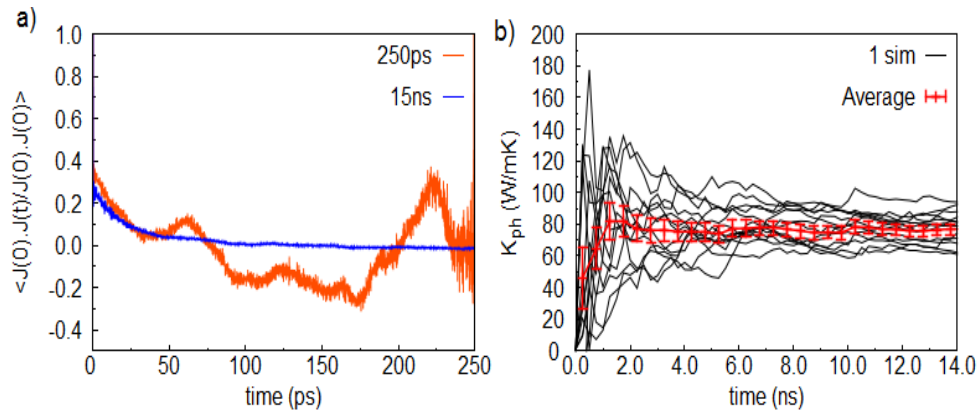


Figure 8-17 : a) La fonction d'autocorrélation du flux de chaleur à deux temps de la simulation MD à 300 K. Après 15 ns les oscillations dans la fonction HCACF sont supprimées. b) la conductivité thermique pour chaque simulation MD-GK (noir), puis nous calculons la moyenne de toutes ses simulations (rouge). L'approche MD-GK est statistique et doit être utilisé sur plusieurs simulations.

La comparaison de notre valeur de  $\kappa_{ph} = 77$  W/m.K (Figure 8-17-b) avec la valeur expérimentale de 62 W/m.K de C. J. Glassbrenner et al. (15) et puis de M. Asen-Palmer et al. (26) est quantitativement pertinente. Nous estimons qu'un facteur de 1.2 justifie un bon accord avec l'expérience. Dans le papier

de J. Dong et al. (5), il présente un facteur 2 de différence avec l'expérience pour leur estimation de  $\kappa_{ph} = 114 \text{ W/m.K}$  avec la méthode MD-GK à 300 K. Il faut noter que dans leur étude ils ont substitué la fonction d'autocorrélation, comme nous l'avons discuté dans la section VII.

Nous devons noter que le processus de fit des paramètres pour les potentiels Tersoff néglige les processus anharmoniques lesquels ont un rôle clé pour la conductivité thermique. Il s'agit de potentiels approximatifs qui ne sont pas aussi précis que les potentiels utilisés avec la DFT. Ce point est observé sur le spectre vibrationnel (Figure 8-16). Des erreurs supplémentaires, comme la négligence des effets quantiques seraient faibles, car nous avons travaillé à 300 K dans nos simulations. Pour terminer, le réseau cristallin dans la simulation est isotopique et pur, tandis que les échantillons expérimentaux ne le sont pas et ceci est une source d'erreur non négligeable car cela entraîne une multitude de processus de diffusion donc une limitation de la conductivité thermique de réseau. Cette dernière remarque vaut pour tous les composés que nous avons étudiés dans ma thèse. Mais dans le cas de l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, nous avons étudié les effets de désordre dans le modèle atomique pour le calcul de MD-GK. Dans la suite nous présentons nos travaux sur ce composé.

### IX. L'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>

Au terme de ces études sur l'Argon, le Silicium et le Germanium, nous pensons maîtriser la simulation pour le calcul de la conductivité thermique avec la méthode de Green-Kubo. La comparaison entre nos résultats et les valeurs publiées sont correctes. À présent nous utilisons cette méthode MD-GK pour étudier la conductivité thermique dans l'approximant o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. Dans ce système nous avons fait les calculs dans certaines directions. Nous rappelons que la structure de cet approximant à une direction *a* présentant un arrangement pseudopériodique et les deux autres directions (*b* et *c*) montrent des arrangements atomiques pseudo-quasipériodiques dans la maille. Nous avons fait les calculs de la conductivité thermique de réseau dans les deux modèles atomiques. Les simulations ont été faites à 300 K, puis en températures. Nous avons fait les simulations sur une boîte d'une taille de 100 Å<sup>3</sup>. Un pas de temps de 2 fs et une phase de production de 1 ns.

Les résultats de nos calculs de la conductivité thermique montrent une convergence du calcul pour les trois directions à la suite de la simulation. Nous avons calculé la fonction HCACF sur une plage de temps assez grande pour que cette fonction converge vers zéro (Figure 8-18-a). Les premiers pas de temps des simulations correspondent aux fluctuations locales du courant de chaleur. Nous avons de fortes variations de  $\kappa_{ph}$  pour un temps inférieur à 0.1 ns. Initialement, la structure est très peu différente d'une simulation à une autre. Et nous avons veillé à ce que la phase d'équilibration sur chaque simulation converge vers une structure stable et équivalente pour chaque simulation.

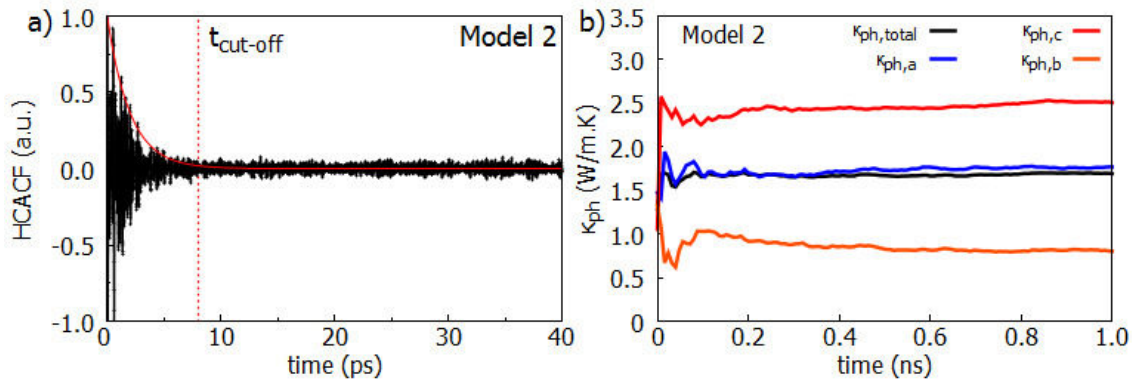
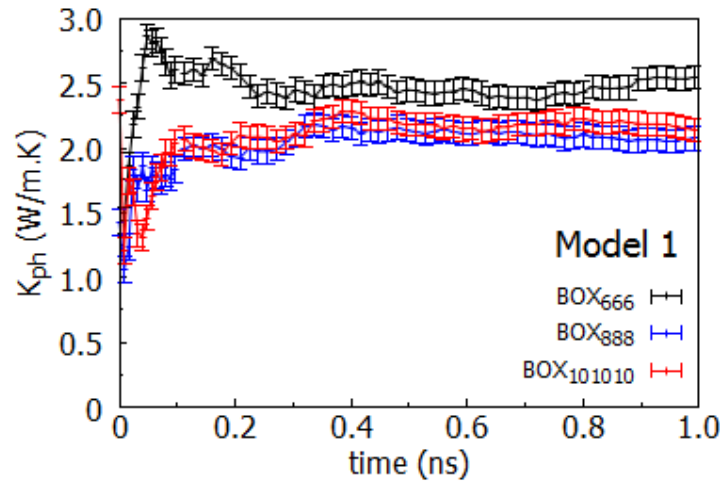


Figure 8-18 : a) Évolution de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur (HCACF). Elle converge très rapidement après quelques dizaines de ps. b) Calcul de la conductivité thermique pour le modèle avec du désordre sur 10 simulations à 300 K le long des trois directions *a*, *b* et *c*. Il y a une anisotropie de  $\kappa_{ph}$  en rapport à la direction cristallographique.

Dans la suite nous présentons l'évolution de la conductivité thermique que nous avons moyennée sur 10 simulations MD-GK. Pour le modèle 1 (HS), l'estimation de la conductivité thermique

moyenne dans chaque direction converge vers des valeurs tel que  $\kappa_a = 1.81 \pm 0.077$  W/m.K dans la direction pseudopériodique et dans les deux directions pseudo-quasipériodiques  $\kappa_b = 1.7754 \pm 0.079$  W/m.K et  $\kappa_c = 1.70 \pm 0.079$  W/m.K. Pour le modèle 2 (LS), nous avons  $\kappa_a = 1.62 \pm 0.087$  W/m.K,  $\kappa_b = 0.989 \pm 0.11$  W/m.K et  $\kappa_c = 2.5 \pm 0.10$  W/m.K. Nous notons que ces valeurs sont proches des valeurs expérimentales citées dans la publication de J. Dolinšek et *al.* (27), voir la figure (6-16) du chapitre (6), qui sont comprises entre 1.5 W/m.K et 2 W/m.K. Nos calculs sont convergents vers ces valeurs. Les écarts types entre les valeurs moyennes sur 10 simulations et chaque simulation sont faibles pour les trois directions. Cet écart type est de l'ordre de 0.1 W/m.K. Ensuite nous notons une faible anisotropie entre la direction pseudopériodique *a* et les directions pseudo-quasipériodiques (*b* et *c*) pour le modèle 1. Pour le modèle avec du désordre, nous avons une anisotropie dans le calcul de  $\kappa_{ph}$  (Figure 8-18-b). Nous pensons que l'anisotropie est la conséquence du désordre lequel implique que dans certaines directions, il y a une réduction du temps de vie des phonons, car il y a une plus petite distance entre deux sites vacants. En conséquence nous pouvons affirmer que nos calculs donnent une bonne estimation de la conductivité thermique dans l'alliage complexe o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>.

Il est souvent suggéré dans les études avec la méthode de Green-Kubo de vérifier que la valeur de la conductivité thermique reste du même ordre si nous augmentons la taille de la super-maille. Nous avons fait des simulations pour des tailles de super-maille tel que (6×6×6), (8×8×8) et (10×10×10). Les dimensions des boîtes sont : 80 Å (6×6×6), 131 Å (8×8×8) et 163 Å (10×10×10). Nous avons observé que notre estimation de la conductivité thermique était toujours dans la même gamme, (1.8 W/m.K à 2.4 W/m.K.), quel que soit la taille de la boîte pour une simulation sur 1 nanoseconde (Figure 8-19). Pour la boîte (6×6×6), la valeur est de 2.56 W/m.K, pour (8×8×8), nous avons 2.32 W/m.K et pour (10×10×10),  $\kappa_{ph} = 2.26$  W/m.K. Le modèle (2) montre une convergence de  $\kappa_{ph}$  pour une boîte de taille de 131 Å.



**Figure 8-19 :** Étude de l'effet de la taille de la boîte sur le calcul de conductivité thermique, pour une simulation à 300 K sur 1 ns, pour le modèle 1 (HS). Une boîte de simulation (8×8×8) est le minimum pour obtenir un calcul réaliste de la conductivité thermique.

Enfin nous avons appliqué notre méthode MD-GK pour calculer la conductivité thermique de 100 K à 400 K dans les trois directions et aussi pour la valeur totale de  $\kappa_{ph}$ . Les résultats sont sur les deux modèles numériques (modèle 1 : ordonné et modèle 2 avec le désordre atomique). Les résultats montrent que  $\kappa_{ph, total}$  est relativement constant sur cette gamme de 300 K, notamment pour le modèle avec du désordre (Figure 8-20). Nous ne voyons pas de pic d'Umklapp qui montrerait une variation de plusieurs ordres de la conductivité thermique. Cette remarque est en accord avec une dynamique de réseau peu dépendante de la température. Nous avons observé que le temps de vie des phonons est très peu dépendant de la température, pour le modèle 2. Notre étude de  $\kappa_{ph, total}$ , pour le modèle 2 dans la boîte (8×8×8) donne une bien meilleure représentation de l'évolution de la conductivité thermique avec

la température dans l'approximant  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ , comme ce qui est reporté dans les mesures macroscopiques, voir le chapitre 6 dans la figure (6-16).

Nous observons entre 100 K et 200 K, que les mesures et les calculs de  $\kappa_{\text{ph, total}}$  ne présentent plus une même dépendance. Nous pensons que ce décrochage en dessous de 200 K des calculs par rapport aux mesures peut être expliqué par la non prise en compte des processus de diffusions des phonons avec des impuretés dans le calcul.

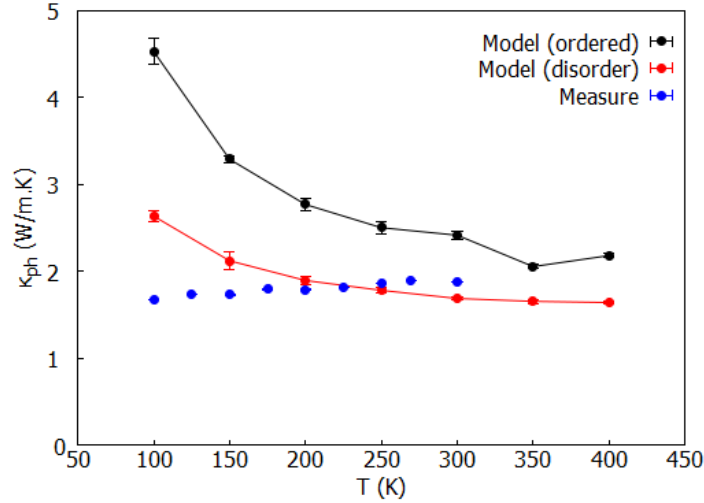


Figure 8-20 : Calcul de la conductivité thermique de réseau totale en fonction de la température dans le modèle ordonné et le modèle qui implique du désordre atomique pour  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Les calculs sont bons à partir de 200 K. En dessous, nous observons un décrochage des calculs par rapport aux mesures (27). Nous pouvons l'expliquer par les processus de diffusion des phonons avec les impuretés non pris en compte dans les calculs.

## X. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploité la dynamique moléculaire classique pour étudier la dynamique de réseau et la conductivité thermique. Cette approche ne pourrait pas se faire sans un champ de force adapté aux systèmes étudiés et notamment aux potentiels de paires semi-empiriques oscillants pour l'approximant  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Ce chapitre développe deux parties très importantes.

Dans la première partie, nous avons présenté l'utilisation de la MD classique combinée avec nMoldyn. Ces méthodes ont permis de représenter les effets d'anharmonicité dans la dynamique de réseau. Pour cela la prise en compte de la température et du désordre dans la structure dans le modèle (LS) nous a permis de mieux comprendre nos mesures expérimentales. Nous avons montré toute la puissance de la MD classique et de l'analyse avec nMoldyn pour étudier la dynamique de réseau. Cette approche est particulièrement intéressante pour étudier les CMAs lesquels présentent généralement de très grande maille avec beaucoup d'atomes et avec du désordre. Dans ce cas les approches courantes sur l'approximation harmonique avec la DFT et la dynamique moléculaire ab-initio sont trop limitées.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté la méthode de Green-Kubo. Il s'agit d'une méthode robuste pour calculer la conductivité thermique de réseau. Nous avons expliqué que certaines conditions sont nécessaires à son utilisation. Notre utilisation de la méthode de Green-Kubo a été comparée avec succès pour des systèmes comme Argon, Silicium et Germanium. Dans la littérature, il y a très peu d'étude sur les CMAs en utilisant la méthode de Green-Kubo. Nos travaux sur l'approximant  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$  ouvrent la voie sur l'utilisation de cette méthode au CMAs. Nos résultats avec la MD-GK concluent nos investigations sur la dynamique de réseau et les propriétés de transport avec des calculs précis de la conductivité thermique de réseau dans l'approximant  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$  en fonction des directions de hautes symétries, du désordre dans la structure et de la température.



## **XI. Bibliographie**

1. <http://lammmps.sandia.gov/>. [online]
2. <https://www.ill.eu/de/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/nmoldyn/>. [online]
3. **Kaviany, M.** *Heat transfer physics*. s.l. : Cambridge University Press, 2014.
4. **G.D. Samolyuk, S.I. Golubov, Y.N. Osetsky, R.E. Stoller.** Molecular dynamics study of influence of vacancy types defects on thermal conductivity of  $\beta$ -SiC. *J.Nuclear Materials*. 2001, Vol. 418, 1–3, pp. 174–181.
5. **J. Dong, O. F. Sankey, C. W. Myles.** Theoretical Study of the Lattice Thermal Conductivity in Germanium Framework Semiconductors. *Physical Review Letters*. 2001, Vol. 86 (11), pp. 2361–2364.
6. **A. McGaughey, M. Kaviany.** Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations: Part II. Complex silica structures. *International Journal of Heat and Mass Transfe*. 2004, Vol. 47, pp. 1799 – 1816.
7. **N. Bernstein, J. L. Feldman, D. J. Singh.** Calculations of dynamical properties of skutterudites: Thermal conductivity, thermal expansivity, and atomic mean-square displacement . *Physical Review B*. 2010, Vol. 81 (13), pp. 1343-01.
8. **Y. H. Lee, R. Biswas, C. M. Soukoulis, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho.** Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. *Physical Review B*. 1991, Vol. 43 (8), pp. 6573–6580.
9. **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin.** *Solid State. Physics*. s.l. : (New York: Holt, Rinehart and Winston), 1976.
10. **K. V. Tretiakov, S. Scandolo.** Thermal conductivity of solid argon from molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*. 2004, Vol. 120(8), pp. 3765-3769.
11. **Müller-Pathe.** A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal Of Chemical Physics*. 1997, Vol. 106, pp. 60-82.
12. **W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt.** *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. s.l. : Noyes Publication, 1990.
13. **F. Stillinger, T. A. Weber.** Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*. 1985, Vol. 31, pp. 52-62.
14. **L. J. Porter, J. F. Justo, S. Yip.** The importance of Grüneisen parameters in developing interatomic potentials. *Journal of applied physics*. 1997, Vol. 82(11) , pp. 5378-5381.
15. **C. J. Glassbrenner, G. A. Slack.** Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3K to the Melting Point. *Physical Review*. 1964, Vol. 134, pp. 1058–1069.
16. **K. Esfarjani, G. Chen, H. T. Stokes.** Heat transport in silicon from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2011, Vol. 84(8) , pp. 085204-11.
17. **P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski.** Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B*. 2002, Vol. 65(14) , pp. 1443-06.
18. **S. G. Volz, G. Chen.** Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals . *Physical Review B*. 2000, Vol. 61(4), pp. 2651-2656.
19. **D A Broido, A. Ward, N. Mingo.** Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials. *Physical Review B*. 2005, Vol. 72(1), pp. 0143-08.
20. **D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, C. H. Amon.** Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. *Physical Review B*. 2010, Vol. 81(21) , pp. 2143-05.

21. **Singh, H. P.** Determination of thermal expansion of germanium, rhodium and iridium by X-rays. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. 1968, Vol. 24(4), pp. 469-471.
22. **Tersoff, J.** Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multi-components systems. *Physical Review B*. 1989, Vol. 39 (8), pp. 5566–5568.
23. **K. Ding, H. C. Andersen.** Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium. *Physical Review B*. 1986, Vol. 34 (10), pp. 6987–6991.
24. **Clark, S. J.** First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* . 2005, Vol. 220, pp. 567-570.
25. **A. Ward, D. A. Broido.** Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge . *Physical Review B*. 2010, Vol. 81(8) , pp. 0852-05.
26. **M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A. P.Zhernov, A. V. Inyushkin, E. E. Haller.** Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions. *Physical Review B*. 1997, Vol. 56(15), pp. 9431-47.
27. **J. Dolinšek, M. Komelj, P. Jeglič, S. Vrtnik, D. Stanić, P. Popčević, Y. Grin.** Anisotropic magnetic and transport properties of orthorhombic  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  . *Physical Review B*. 2009, Vol. 79(18), pp. 184-201.
28. **C. J. Glassbrenner, G. A. Slack.** Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point. *Physical Review*. 1964, Vol. 134(4A) , p. A1058.
29. **Y. H. Lee, R. Biswas, C. M. Soukoulis, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho.** Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. *Physical Review B*. 1991, Vol. 43(8), pp. 65-73.



## 9. Chapitre

### Les clathrates et le système $\text{Ba}_8\text{Ge}_{46-x-y}\square\text{Au}_x$

#### I. Introduction

Dans la famille des alliages métalliques complexes il existe une classe de composés que nous appelons les clathrates. Ils peuvent être définis comme des structures où les atomes "invités" sont pris au piège dans une cage constituée d'atomes "hôtes". La première référence d'un composé "clathrate" date de 1811, elle a été introduite par H. Davy (1). Il a découvert un clathrate hydraté formé par le chlore et des molécules d'eau. La structure de ces systèmes a été résolue avec des données de diffraction par L. Pauling (2) en 1935. Depuis d'autres clathrates hydratés ont été trouvés. Pour lister ces différentes structures, une classification a été développée avec les lettres romaines de I à VII. Ces classes diffèrent dans la structure des cages, plus de détails sur ce point peuvent être trouvés dans la publication d'A. J. Karttunen et *al.* (3). En 1965, J. S. Kasper et *al.* (4) ont découvert les clathrates de type I et II dans les systèmes de sodium et de silicium. Par la suite C. Cros et *al.* (5) ont observé que les clathrates montrent souvent un comportement comme les semi-conducteurs. Et en 1998, G. S. Nolas et *al.* (6), en utilisant le concept de "*Phonon Glass–Electron Crystal*" développé par G. A. Slack et D. M. Rowe (7), proposent une possible utilisation des clathrates comme matériaux thermoélectriques avec la combinaison de ce comportement électronique comme les semi-conducteurs associés à une faible conductivité thermique. Ces propriétés et ce concept ont marqué le début de la popularité des clathrates dans le domaine de la thermoélectricité.

#### II. Les structures cristallographiques des clathrates

Toutes les structures des clathrates connues jusqu'à maintenant sont définies avec des mailles cristallographiques cubiques. Les paramètres de ces mailles sont de l'ordre de la dizaine d'angström. Dans le tableau suivant nous donnons les principales caractéristiques cristallographiques pour les trois familles de clathrates. Ce tableau donne aussi des exemples sur les éléments "hôtes" (X) et "invités" (M) :

	Type-I	Type-II	Type-III
<b>Formules</b>	$\text{M}_y\text{X}_{46} (\text{M}_y\text{X}_{46})$	$\text{M}_y\text{X}_{136}$	
<b>Valeurs pour y</b>	$6.6 < y \leq 28$	$0.0058 < y \leq 24$	$y = 24$
<b>Éléments invités</b>	Na, K, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Cl, Br, I, Eu	Na, K, Kb, Cs	Ba
<b>Éléments hôtes</b>	Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Pt, Al, Ga, In, Cd, Zn, As, Sb		
<b>Groupes d'espace</b>	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P4_32$ ou $P4_332$
<b>Clathrates avec les paramètres de maille associés</b>	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (10.19 Å) $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ (10.328 Å) $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ (10.77 Å)	$\text{Si}_{136}$ (14.62 Å)	$\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ (14.07 Å) $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ (14.56 Å)
<b>Sites cristallographiques des atomes hôtes</b>	6c (1/4, 0, 1/2) 16i (0.18, 0.18, 0.18) 24k (0 0.31 0.12)	96g (0.817 0.817 0.629) 32e (0.781, 0.781, 0.781) 8a (1/8, 1/8, 1/8)	8c (0.03, 0.033, 0.033) 24e (0.02, 0.042, 0.0) 12d (1/8, 0.16, 0.41) 24e (0.23, 0.93, 0.87) 24e (0.41, 0.85, 0.08) 8c (0.32, 0.32, 0.32)
<b>Sites cristallographiques des atomes invités</b>	2a (0, 0, 0) 6d (1/4, 1/2, 0)	8b (3/8, 3/8, 3/8) 16c (0, 0, 0)	8c (0.18, 0.18, 0.18) 4b (7/8, 7/8, 7/8) 12d (1/8, 0.80, 0.05)

*Tableau 9-1 : Données cristallographiques sur les trois principales familles de clathrates.*

Les clathrates de type I ont une structure hôte où tous les sites sont occupés. Elle contient 46 tétraèdres formés par les atomes hôtes. L'arrangement géométrique des 46 atomes hôtes laisse 8 sites cristallographiques dans la maille cubique pour les atomes invités. Ces atomes hôtes forment des petites cages de dodécaèdre et des plus grandes cages en forme de tétradécaèdre. Les clathrates de type I peuvent contenir jusqu'à 54 atomes dans la maille cubique. Du point de vue de la symétrie structurale, les clathrates de type I appartiennent au groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ . Dans la notation de Wyckoff, que nous avons donné dans le tableau (9-2), les centres des cages sont dénotés (2a) et (6d) pour le dodécaèdre et le tétradécaèdre, respectivement. Les atomes hôtes de la structure sont placés sur trois sites différents à savoir (6c), (16i) et (24k). Le positionnement des atomes forment l'empilement des cages du réseau. Cette illustration de la structure 3D a été suggérée par A. A. Demkov et *al.* (8).

Multiplicité	Symbole de Wyckoff	Symétrie	Remarques
2	a	$m\bar{3}$	à l'intérieur d'une petite cage
6	d	$\bar{4}m.2$	à l'intérieur d'une grande cage
6	c	$\bar{4}m.2$	cage hôte
16	i	.3.	cage hôte
24	k	m.	cage hôte

Tableau 9-2 : Sites atomiques du réseau cristallographique dans les clathrates de type I.

Les clusters de base dans les clathrates de type I sont des structures semblables à une cage. Il y a un dodécaèdre et un tétradécaèdre, lesquels sont formés par 20 et 24 atomes, respectivement, les panels b) et c) dans la figure (9-1). Les cages formant les tétradécaèdres sont jointes aux niveaux de leurs facettes hexagonales, puis les dodécaèdres sont joints par le site cristallographique (16i) pour former la structure tridimensionnelle finale (Figure 9-1-a). Une cellule unitaire d'un clathrate de type I contient deux dodécaèdres et six tétradécaèdres. Les dodécaèdres forment un réseau bcc, tandis que les tétradécaèdres remplissent les trous restants entre les dodécaèdres.

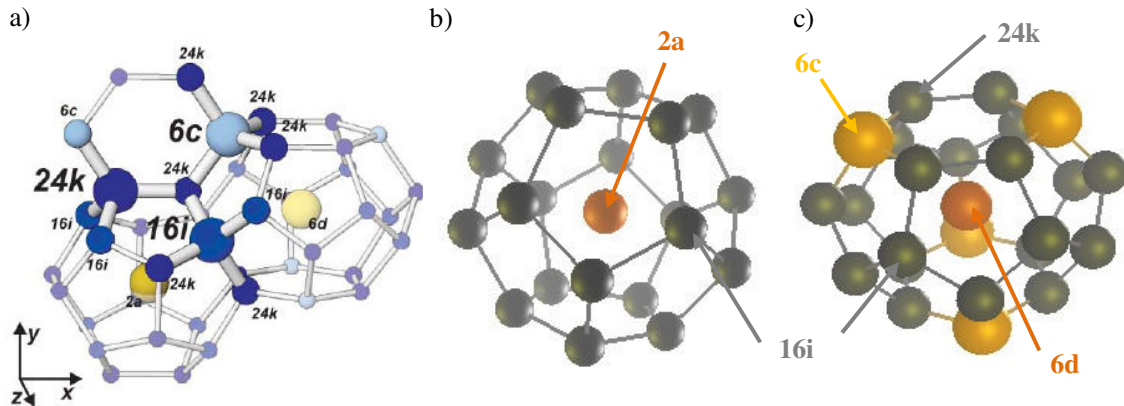


Figure 9-1 : a) Arrangement des sites de la structure hôte, où les positions des sites sont indiquées en référence au tableau (9-2). Puis les cages dans le clathrate  $Ba_8Ge_{40.3}Au_6$ , Ba (orange), Ge (gris) et Au (jaune), avec l'atome Ba sur le site (6d), Au sur le site (6c) et Ge sur le site (24k). b) Le dodécaèdre est formé de 20 atomes Ge centré sur un atome Ba (2a). c) Le tétradécaèdre est formé de 24 atomes, (20 de Ge et 4 Au) centré sur un atome Ba (6d).

Dans un clathrate binaire ou ternaire, les cages sont remplies. Les atomes invités les plus souvent retrouvés aux centres des cages sont des alcalins et des atomes halogènes. Selon la taille des atomes de la cage, il y a des sites vacants pour stabiliser la structure (voir plus loin la règle de Zintl). C'est le cas du clathrate  $Ba_8Ge_{43}Zn_{23}$  il y a trois atomes de Zinc lesquels sont positionnés sur les positions (6c). Pour garantir la stabilité de la structure certains sites demeurent vacants. D'ailleurs cette position est partagée entre quatre tétradécaèdres adjacents. La structure des clathrates de type I a aussi été trouvée dans des alliages ternaires à base de germanium. Nous trouvons les composés  $Ba_8Zn_xGe_{46-x-y}$  (9),  $Ba_8Au_{5,3}Ge_{40,7}$  (10) et  $Ba_8Ni_{3,5}Ge_{42,1}$  (11). Il y a aussi des clathrates de type I à base de silicium lesquels ont été étudiés du fait de leurs propriétés de super-conductivité (12). Particulièrement le clathrate  $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  (avec  $TM = Au, Ag, Cu$ ). Un autre type de clathrate où des éléments chimiques différents occupent des cages différentes a été rapporté par B. Böhme et *al.* (13), c'est le cas du composé  $Na_2Ba_6Si_{46}$ . La structure de ce clathrate montre que les dodécaèdres accueillent un atome de sodium tandis que les tétradécaèdres accueillent un atome de baryum.

En complément, nous pouvons citer la famille des clathrates de type II qui a été rapportée par A. M. Guloy et *al.* (14), en 2006. Comme dans le cas des clathrates de type I, la cage est un groupe d'atomes formant des tétraèdres avec 14 atomes, qui sont arrangés dans deux cages. Le dodécaèdre a 20 atomes. Cette cage est la même que ce que nous avons décrit dans les clathrates de type I. Par contre au lieu de 24 atomes dans le tétradécaèdre, il y a 28 atomes dans un hexadécaèdre. Chaque maille unitaire contient 16 dodécaèdres et 8 hexadécaèdres. Ces cages tiennent compte des 24 atomes hôtes. Ces structures de type II comme dans  $Si_{34}$  a 34 atomes dans la maille unitaire ou 136 atomes dans la cellule cubique. Les clathrates de type II ont aussi été découverts avec du silicium comme dans le composé  $Na_xSi_{136}$  ( $0 < x < 24$ ). La structure a été définie en 1965 par J. S. Kasper et *al.* (4). En raison du manque de monocristaux, les propriétés physiques ont seulement été mesurées pour des échantillons polycristallins. En 2010 les premières mesures sur monocristal ont été faites par M. Beekman *al.* (15).

## 1. La synthèse des clathrates

Le point de départ de toutes études des propriétés d'un composé est la synthèse même de celui-ci. Pour cela il est nécessaire de préparer un échantillon en quantité suffisante et de bonne qualité et souvent à un prix suffisamment bas. Les clathrates sont préparés par différents procédés. Il y a la méthode conventionnelle par « *shake and Bake* », i.e. simplement par un mélange d'éléments chimiques en respectant la stoechiométrie de ces éléments, par exemple pour  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (16). La croissance sous flux a permis l'amélioration de la taille et de la qualité des cristaux. La première série d'études à utiliser la méthode sous flux a porté sur des composés présentant du gallium pour la synthèse du composé  $M_8Ga_{16}Ge_{30}$  (17). Le raffinement par zone est une autre méthode très utilisée pour faire de la spectroscopie et révéler les impuretés (18). Enfin, nous pouvons citer la méthode de Czochralski (19) (20). La méthode de Czochralski plus classique est très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Cette méthode permet de tirer un cristal de grande taille de plusieurs centimètres à partir d'une solution. Elle est souvent utilisée pour préparer des cristaux pour les expériences de diffusion inélastique des neutrons. Par cette méthode les échantillons de  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ,  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  et  $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$  ont été préparés avec succès. Cette méthode a été utilisée pour la croissance du cristal  $Ba_8Ge_{40,3}Au_{5,25}$  que nous avons étudié dans ma thèse.

## 2. Propriétés intrinsèques des clathrates

Les propriétés mécaniques ont été parmi les premières étudiées sur les clathrates et notamment la compressibilité de ces matériaux. Les valeurs obtenues pour le module de compressibilité par des mesures ou des calculs en éléments finis, montrent que l'hybridation entre les atomes hôtes et invités joue un rôle important. Car elle engendre des valeurs plus élevées pour ce coefficient dans le cas des cages pleines que pour les cages vides.

La stabilité des clathrates est aussi spécifique du fait des interactions entre les atomes hôtes et invités, alors que pour la structure diamant du silicium, nous observons une transition de phase du premier ordre à 11.5 GPa vers une autre phase. Cette nouvelle phase est plus stable. Dans la structure des clathrates, comme pour  $Ba_8Si_{46}$ , la structure reste stable jusqu'à environ 35 GPa

D'un point de vue thermoélectrique, les clathrates ont un comportement semi-conducteur avec des trous et des bandes électroniques avec des gaps « réglables ». Actuellement, nous nous intéressons à un nouveau type de clathrate, les clathrates semi-conducteurs,  $M_xN_{46}$  dans lesquels M est un métal et N est un élément comme Si, Ge ou Sn. Déjà en 1970, C. Cros *al.* (5) ont rapporté des valeurs prometteuses pour la conductivité électrique et le coefficient Seebeck pour les clathrates inorganiques. Dans leur papier de 1998, G. S. Nolas *et al.* (6) ont montré que la conductivité thermique de réseau ( $\kappa_l$ ) dans le clathrate  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  était semblable au verre  $SiO_2$  amorphe. Cette conductivité est caractérisée par une évolution en  $T^2$  pour les basses températures, ensuite il y a un plateau et enfin une augmentation faible de  $\kappa_l$  (T) à température ambiante.

Le clathrate de type-I est idéal pour conduire les électrons si celui-ci n'a pas de sites vacants. Ce type de matériau aura un comportement de semi-conducteur (13) (21) et la densité d'état au niveau de Fermi présente un minimum. Dans l'étude de G. K. Madsen *et al.* (21), ils ont étudié des clathrates avec différents dopages comme ce qui est généralement fait pour les semi-conducteurs. Ils ont montré que le peuplement électronique de la bande de conduction implique un couplage avec des états des atomes invités. Cela signifie que les propriétés thermoélectriques des clathrates dopés n vont dépendre fortement de l'atome invité tandis que pour des clathrates dopés p il n'y a pas de conséquence.

En résumé la structure électronique et les propriétés thermoélectriques sont relativement dépendants de l'atome invité et les clathrates dopés p devraient avoir des propriétés thermoélectriques plus favorables que les structures dopées n. Actuellement la grande majorité des clathrates de type I présentés dans la littérature n'ont pas de comportement semi-conducteur. Mais nous pouvons les voir plutôt comme des matériaux dopés exposant une conduction métallique. La raison de cette disparité entre composé dopé n et p s'explique par les difficultés pour obtenir une stœchiométrie directionnelle mais aussi en raison des interactions entre les atomes hôtes dans la structure.

### 3. La conductivité thermique

Nous rappelons que la conductivité thermique de réseau d'un matériau est proportionnelle à sa capacité calorifique et au libre parcours des phonons. Ce paramètre est limité par deux phénomènes : la diffusion des phonons et la diffusion "géométrique". Dans un cristal lorsque la température est très basse, la conductivité thermique varie comme la chaleur spécifique (en  $T^3$  en dessous de la température de Debye). Ensuite l'augmentation de la température entraîne un peuplement des états de phonons. De ce fait, la conductivité thermique va augmenter pour atteindre un maximum lorsque les processus à plusieurs phonons (processus normaux et Umklapp) deviennent très importants.

Dans le cas d'un verre la conductivité thermique est significativement plus faible que celle d'un cristal. Pour  $T < 1$  K, la conductivité augmente suivant une loi en  $T^3$  comme attendu dans le cadre d'un modèle de Debye basé sur l'effet tunnel. Entre 1 K et 10 K, nous observons un plateau pour lequel plusieurs interprétations sont proposées. Cette valeur limite est expliquée à cause des phénomènes de diffusion résonnante entre les phonons acoustiques et des modes localisés.

Vers la fin des années 80, deux hypothèses ont été émises quant à l'origine de la faible conductivité thermique dans les clathrates: soit la taille des mailles élémentaires limite le libre parcours des phonons (22) ou un couplage entre des modes de basse fréquence des sous-structures hôtes et invitées influencent la diffusion des phonons acoustiques (23). Récemment, cette dernière hypothèse a été vérifiée par une série d'analyses expérimentales et théoriques (24). Des calculs théoriques de dynamique de réseau ont mis en évidence un effet d'anti-crossing entre les branches acoustiques et les modes dits de « *Rattling* » des atomes invités (25) (26). Ce phénomène est dû au fait que les branches des phonons mises en jeu possèdent les mêmes représentations irréductibles, autrement dit à l'existence d'interactions fortes entre les sous-structures hôtes et invitées. Encore aujourd'hui il est relativement difficile de confronter ces résultats théoriques à des expériences de diffusion inélastique des neutrons.

### III. Les concepts théoriques dans les clathrates

Dans la littérature traitant des clathrates, il y a quelques concepts fondamentaux qui ont été développés et souvent cités dans les publications. Nous allons introduire ces concepts. Tout d'abord nous aborderons le concept Zintl, puis le concept de « *Phonon Glass-Electron Crystal* ».

#### 1. Le concept de phase de Zintl

La synthèse est un procédé important pour obtenir des échantillons de bonne qualité dont la stœchiométrie est en accord avec le composé voulu. La ligne directrice principale pour comprendre la stœchiométrie des clathrates semi-conducteur est le concept de phase de Zintl (27) (28) (29). Le concept de phase de Zintl date de 1930-1940. Il est relié à la structure ionique du composé. Ce concept introduit une « *Zintl rule* » qui revient à des comptages des niveaux électroniques et à une balance neutre pour ces composés ioniques.

Les phases Zintl sont composées de cations électropositifs (typiquement, du Groupe 1 et 2 dans le tableau de Mendeleïev) lesquels donnent leurs électrons aux anions électronégatifs qui, à leur tour, les utilisent pour former des liaisons pour satisfaire la règle de l'octet. Nous expliquons les phases Zintl en exigeant la présence de contributions tant ioniques que covalentes dans la structure. C'est pour cela que nous considérons les phases Zintl comme ayant une valence comme les semi-conducteurs. Un exemple d'une phase Zintl avec un fort potentiel pour la thermoélectricité est la solution solide  $Ca_xYb_{1-x}Zn_2Sb_2$ . Dans le cas des clathrates, l'implication de ce modèle Zintl implique que les quatre électrons de valence doivent être disponibles pour chaque liaison des atomes hôtes. L'atome invité doit former des liaisons ioniques et pour cela donner ses électrons de valence aux atomes de la structure hôte, bien que le cas inverse puisse se produire et ainsi les atomes invités acceptent des électrons (30). La justification d'un tel principe semble être justifiée par l'implication d'un transfert électronique pris en compte dans le calcul et par conséquent sur la définition des déplacements des électrons dans l'espace. Dans ce cas, il est possible qu'un réarrangement des électrons puisse se faire et les états électroniques des atomes changent pour s'accorder selon la règle de Zintl.

À présent nous appliquons ce concept Zintl. Pour les 46 atomes de la structure hôte dans la maille unitaire de type I, les 184 électrons doivent être utilisés pour former les liaisons de forme tétraédrique entre tous les atomes de la structure hôtes. Ainsi nous avons les 184 électrons disponibles pour former les liaisons covalentes entre les 46 atomes de la structure hôte. Et le composé aura un comportement de semi-conducteur. L'ensemble de ces explications sur la nature des arrangements électroniques des liaisons entre les atomes peut être exprimé par l'équation (9-1). Il s'agit d'une équation générale pour décrire la stœchiométrie dans les clathrates ternaires de type-I, tel que  $G_8A_xB_{46-x}$ .

$$184e^- = 8G^{g+} + xA^{a+} + (46 - x)B^{b+} \quad (9-1)$$

Où  $G^{g+}$ ,  $A^{a+}$  et  $B^{b+}$  sont les électrons de valence des espèces atomiques G, A et B, respectivement. Le modèle Zintl forme la base pour décrire les interactions des atomes invités et hôtes. Ce modèle stipule que ces interactions sont purement ioniques et simplement fonction de la taille de la cage relative et de la disponible pour le cation. Dans le concept Zintl, nous nous attendons à ce que les clathrates soient des semi-conducteurs, mais en fait la plupart des échantillons rapportés dans la littérature montre un comportement métallique. Il y a au moins trois explications potentielles à ces observations.

L'atome invité ne participe pas au transfert de charge : si les électrons de valence des atomes constitutifs ne sont pas liés, alors il y aura clairement une influence forte sur les propriétés physiques comme la résistivité où un manque d'électrons des atomes invités fera que le composé aura un comportement conducteur de type p.

Les impuretés et le désordre : La présence de sites vacants dans la structure cause des changements sur les propriétés électroniques et thermiques des clathrates. D'ailleurs ceci est la preuve indirecte mais forte qu'un petit nombre de sites vacants sont en effet présents dans ces composés.

La non-stœchiométrie de la composition de l'échantillon : la stœchiométrie globale du clathrate est décisive dans la nature de la concentration des porteurs de charge et aussi sur la nature de ces porteurs de charge (trous ou électrons).

## 2. Le concept de Phonon Glass-Electron Crystal

À présent nous nous intéressons au concept de « *Phonon Glass-Electron Crystal* » ou (PGEC). Ce concept indique que le système agit comme un cristal pour les électrons, donc une forte mobilité des électrons mais il est proche d'un verre en ce qui concerne la propagation des phonons. Ce qui est important, avec ce concept est que les propriétés électroniques et de vibration sont découplées.

Nous pouvons définir de manière indépendante la dynamique des atomes invités et hôtes. Pour cela il est nécessaire de se rapporter à des oscillateurs pour décrire les interactions entre ces atomes et leurs environnements. Nous pouvons en extraire les modes associés à la dynamique des atomes invités, ces vibrations sont appelées des modes de rattling. Ces modes sont probablement à l'origine de la faible propagation des phonons acoustiques et par conséquent à la réduction de la conductivité thermique de réseau. L'observation de ces modes et leurs effets sur les phonons acoustiques ont été très bien montrés expérimentalement sur des mesures de diffusion inélastique des neutrons dans les travaux de M. Christensen *et al.* (30) sur le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Nous pouvons citer aussi les travaux de H. Euchner *et al.* (31). Dans cette étude sur le clathrate  $Ba_8Ge_{40+x}Ni_{6-x}$ , ils ont observé un fort couplage des phonons liés à la dynamique des atomes invités Ba avec les phonons acoustiques correspondant aux atomes hôtes Ge-Ni. Ils interprètent cet effet de couplage comme une série d'anti-crossing entre les modes acoustiques (structure hôte) et les modes optiques de basse énergie (atomes invités) lesquels jouent le rôle de filtre sur la propagation des phonons acoustiques.

Cette notion de mode de rattling est un sujet intensivement discuté dans la communauté scientifique (32). Et ceci malgré le fait que plusieurs mesures témoignent de ce phénomène. D'une part les expériences de diffusion inélastique des neutrons sur les composés  $Na_8Si_{46}$  et  $K_8Si_{46}$  ont révélé des pics assez fins dans la densité d'états vibrationnels des phonons à de faibles énergies. Ces modes sont interprétés comme les vibrations semblables aux modes décrits par le modèle d'Einstein. Ces modes sont associés aux atomes de Na et K dans ce composé (33). Ensuite les mesures par spectroscopie Raman sur le composé  $Cs_8Ga_{16}Sn_{30}$  ont aussi montré des modes vibrationnels à basses fréquences. Et dans ce cas aussi ces modes sont associés aux atomes Cs encagés, lesquels sont faiblement liés aux atomes Sn composant la cage (34). De plus des études structurales des clathrates impliquant le calcul des paramètres de déplacement atomiques « *Atomic Displacement Parameters - ADP* » ont permis une bonne amélioration de la localisation des atomes invités dans la structure par rapport aux atomes hôtes. Cependant, la dépendance en température des ADP indique (35) que les modes de rattling ne sont pas la seule explication des larges déplacements et de l'anisotropie de ces déplacements.

Des preuves évidentes révèlent le rôle de ces modes de rattling. Il semble y avoir un certain consensus sur la présence de ces modes de rattling. Par contre leur influence sur la conductivité thermique est toujours une question controversée. La situation est compliquée par le fait que, contrairement au cas des verres (36), la conductivité thermique de réseau  $\kappa_l$  dans les clathrates est loin de respecter des lois identiques pour l'ensemble des matériaux de cette famille. Car dans la classe des clathrates de type-I, nous pouvons rencontrer soit une dépendance de la conductivité thermique comme dans les solides cristallins mais également un comportement proche des phases amorphes comme le verre.

## IV. Étude sur la dynamique de réseau

De nombreuses études se sont concentrées sur la dynamique et le positionnement des atomes invités dans la structure des clathrates de type I (17) (37) (38) (39). Des études ont indiqué une occupation préférentielle des atomes Ba dans la structure du composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Récemment il a été révélé que les facteurs d'occupation des sites des atomes invités dans la structure sont cruciaux dans la compréhension non seulement des propriétés des atomes invités, mais aussi sur le comportement de la structure hôte. Et en définitive, les propriétés thermiques et électroniques sont affectées (8) (40).

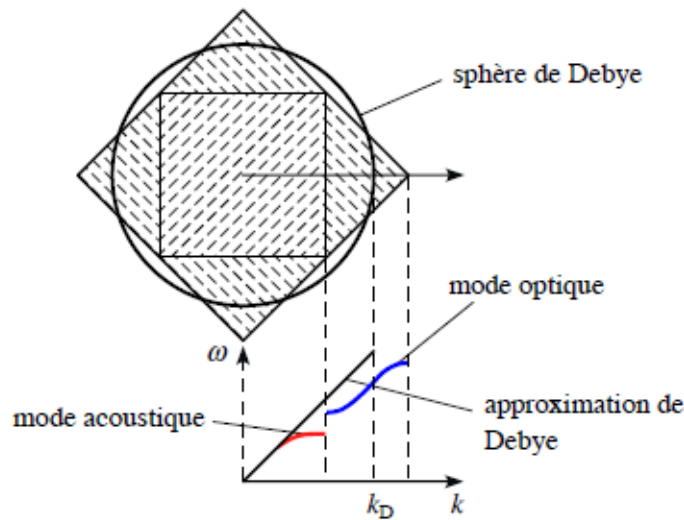
Le taux d'occupation des sites cristallographiques par les atomes invités est lié principalement aux liaisons avec les atomes de la structure hôte. Les calculs théoriques de N. P. Blake *et al.* (39) établissent que les liaisons entre des éléments trivalents sont énergétiquement défavorables. Sur ce constat, il est possible de définir une règle pour déduire le facteur d'occupation maximum des sites par les éléments trivalents qui est noté « *Soft Occupancy Factor - sof* ». Ce terme doit toujours rester le plus

faible possible pour conserver la stabilité globale de la structure. En conséquence le positionnement des atomes invités sera tel que l'environnement des liaisons pour les sites hôtes impliquera une minimisation des liaisons trivalentes. Pour remplir cette règle, la structure dispose de deux possibilités. Premièrement il faut réduire l'état de valence des atomes invités. La seconde porte sur la présence de sites vacants dans la structure hôte et/ou invité. Un état de valence inférieur donnerait une donation électronique inférieure à la structure hôte. Par conséquent il y a moins d'atomes de la structure hôte qui devraient être remplacés par des atomes de niveau de valence bas. Pour comprendre les enjeux dans la dynamique des clathrates et l'importance des interactions entre les atomes hôtes et les atomes invités, nous allons présenter dans la suite, les approches utilisées pour étudier la dynamique de réseau.

### 1. Le modèle de Debye pour les clathrates

Le modèle de Debye est souvent utilisé pour décrire la dynamique de réseau dans des cristaux. Ce modèle ignore les branches des phonons optiques. Ainsi nous remplaçons toutes les branches du spectre de vibration par 3 branches ayant la même relation de dispersion  $\omega = c \times k$ . De plus il assume que nous sommes dans le régime linéaire de la dispersion, pour un réseau cubique, monoatomique. Ainsi le modèle de Debye est valide dans la partie proche du centre de la zone de Brillouin du cristal, parce que  $d\omega/dk$  est constant. En plus ce modèle implique une restriction avec une fréquence de coupure. Autrement dit nous remplaçons l'intégrale décrivant la chaleur spécifique sur la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin par une intégrale sur une sphère de rayon  $k_D$ , choisie de telle sorte que la sphère contienne  $3N_{\text{atomes}}$  vecteurs d'onde, où  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes (41) (42). Cette grandeur  $k_D$  représente l'inverse de la distance entre les atomes. Dans ce modèle la densité des états de phonon est assumée avoir une contribution en  $\omega^2$  pour les faibles fréquences de vibration. A l'aide de ce modèle de Debye, et dans le cadre des fortes approximations employées, il est possible de déduire des expressions pour la chaleur spécifique et le déplacement atomique moyen des atomes et enfin sur la conductivité thermique de réseau.

Dans la figure ci-dessous, nous représentons l'approche de Debye pour décrire la dispersion des phonons (Figure 9-2). La partie centrale hachurée (///) correspond à la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin et la partie autour hachurée (\\) correspond à la seconde zone de Brillouin.



**Figure 9-2 :** Dans cristal diatomique à deux dimensions, nous illustrons l'approximation du modèle de Debye, avec une sphère et sur la relation de dispersion. Le décalage sur la dispersion est observé lorsque les modes ne sont plus dans le régime linéaire.

Nous représentons les branches de dispersion pour les modes acoustiques et optiques dans une première et seconde zone de Brillouin. Il faut remarquer que le volume de la sphère de Debye, contenant  $N_{\text{atomes}}$  valeurs de  $k$ , correspond au double du volume de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, contenant  $N_{\text{atomes}}/2$  valeurs de  $k$  car il y a  $N_{\text{atomes}}$  atomes par maille unitaire dans le cristal. Cette représentation de la sphère de Debye plus grande que la première zone de Brillouin permet de tenir compte des  $3N_{\text{atomes}}$  modes et

ainsi d'obtenir un comportement correct à haute température. Par la suite nous pouvons utiliser la théorie cinétique, pour déduire la conductivité thermique de réseau. Elle est établie par la relation  $\kappa_1 = 1/3 \times C_v \times V_s \times l_p$ . Nous appliquons cette formule pour le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  à 300 K. Avec les données suivantes,  $V_s = 3000$  m/s,  $l_p = 5$  Å (taille d'une cage formée par les atomes hôtes) et  $C_v = 1200$  J/K.mol alors nous obtenons une conductivité thermique  $\kappa_1 \sim 1$  W/K.m. Le modèle de Debye et la théorie cinétique donnent une bonne estimation de la valeur de la conductivité thermique de réseau dans le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ .

Ces premiers éléments sur la conductivité thermique basée sur le modèle de Debye et la théorie cinétique montrent que nous nous attendons pour les clathrates à une conductivité thermique faible. Mais ce modèle simple ne permet pas de comprendre les processus qui expliquent cette faible conductivité thermique de réseau. Donc il est nécessaire de redéfinir les paramètres sur la dynamique des atomes invités dans les clathrates.

## 2. La dynamique des atomes invités

En 2000, B. C. Chakoumakos et *al.* (36) ont étudié le désordre des atomes invités et leurs dynamiques dans les clathrates de  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Pour cela ils ont fait des expériences en températures sur des monocristaux et des échantillons de poudres. L'affinement de structure a révélé que les atomes de Sr placés dans une large cage ont des déplacements, dont l'amplitude est importante.

En supplément, nous pouvons citer l'étude de B. C. Sales et *al.* (41), dans laquelle ils observent pour leurs échantillons qu'il y a une différence saisissante entre la conductivité thermique de réseau pour le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (sans désordre apparent des atomes invités Ba) et les conductivités thermiques de réseaux pour  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  et  $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Dans ces deux derniers composés il y a un désordre dans le placement des atomes invités. Ils suggèrent que pour ces deux derniers composés, les modes de « *Rattling* » mais aussi les états tunnels imposés par le désordre sont probablement responsables de la faible conductivité thermique. L'idée des états de tunnel dans les composés à base de Sr et Eu mais pas dans les systèmes Ba doit nécessairement impliquer une différence de la densité nucléaire de Fourier.

Des informations ont été obtenues par la diffraction des rayons X en haute résolution, « *Extended X-Ray Absorption Fine Structure – EXAFS* ». C'est une technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X qui utilise principalement le rayonnement synchrotron. Elle apporte des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné. Cette technique a révélé des structures similaires pour les composés de type n et p pour  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (40) (43). Plus précisément les données montrent que les positions des atomes invités sont très semblables dans les deux structures. Bien que les atomes de baryum soient légèrement décalés du centre de la cage dans la structure de type p et moins dans la structure de type n, soit un déplacement tel que  $\Delta d = 0.025$  Å. Les conductivités thermiques proches pour les deux composés de types n et p suggèrent que l'effet tunnel n'est pas dominant. En plus des études par microscopie électronique ont montré aussi un placement des atomes Ba dans la structure  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  qui implique du désordre. Et les études par « *nuclear deformation density* » montrent que le désordre des atomes invités est significatif pour les composés  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  et  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (17).

En résumé nous pensons que la dynamique des atomes invités mais également des atomes hôtes sont importantes et leurs prise en compte s'avère nécessaire dans un modèle pour comprendre la conductivité thermique de réseau dans les clathrates. Le désordre des éléments est également un point capital pour l'interaction du réseau hôte et invité.

## 3. Le modèle d'Einstein pour les clathrates

Le modèle d'Einstein de 1907, est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau d'un solide cristallin. Il est basé sur l'hypothèse que chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique indépendant et que les atomes vibrent à une fréquence propre, contrairement au modèle de Debye. Dans ce modèle nous donnons la contribution des branches acoustiques à la chaleur spécifique comme dans le modèle de Debye. Par contre, nous prenons en compte à présent la contribution des modes optiques avec une fréquence de vibration d'Einstein que nous avons notée  $\omega_E$ . L'application de ce modèle pour les clathrates est à l'initiative de B. C. Sales et *al.* (41) sur le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Ils ont suggéré que les interactions de l'atome invité, Ba, dans la cage de la



structure hôte du clathrate peut être décrites par des oscillateurs harmoniques d'Einstein. La dynamique des atomes Ba s'explique par modes normaux de « *Rattling* ». Cette remarque peut être étendue à d'autres clathrates, car ces modes sont également observés pour des atomes invités tel que La, Ce, Yb pour ne citer que quelques-uns. Par contre l'implication du modèle d'Einstein demande de considérer que les liaisons entre la structure hôte et les atomes invités soient faibles.

Dans la description de la dynamique de réseau avec le modèle d'Einstein, nous nous attendons à ce que les atomes invités avec des énergies de vibrations basses justifient la faible conductivité thermique. Puisque nous prenons en compte à présent les modes de vibrations des atomes invités, donc les phonons optiques et les effets de couplages avec les phonons acoustiques. Dans la courbe de dispersion des phonons, nous séparons les modes acoustiques et les modes de vibrations décrits par le modèle Einstein à faible énergie des atomes invités. En combinant les deux approches nous observons un effet d'anti-crossing lorsque la branche de dispersion acoustique s'étend aux bords de la zone de Brillouin à cause du mode optique associé à la dynamique des atomes invités qui est très proche du mode acoustique.

Un mode d'Einstein est décrit par une fréquence propre  $\omega_E$ , à laquelle nous pouvons définir une température  $\theta_E$ . La température d'Einstein pour un composé avec un atome invité du type Ba est approximativement identique pour tous les clathrates à base de germanium avec une valeur de  $\theta_E = 105$  K. Pour les composés  $Ba_8A_xGe_{46-x}$  ( $A_x = Au_{5.25}, Ni_6, Cu_6, Zn_8, Ga_{16}$ ), les volumes des cages sont comparables autour de  $105 \text{ \AA}^3$  (44) (45). Le fait que le volume de la cage soit le même malgré le changement du volume de la maille unitaire peut expliquer que les températures d'Einstein et les valeurs des paramètres de désordre soient identiques. Les mêmes observations ont été faites dans les clathrates de silicium, ou les températures d'Einstein et les paramètres de désordre sont comparables et ceci quel que soit le type d'atome invité. Néanmoins comme M. Christensen et *al.* (43) l'ont observé, la réduction du volume induite par une pression physique sur l'échantillon implique une augmentation de l'énergie vibrationnelle de l'atome invité. Ainsi la dynamique de ce mode à plus haute énergie est plus rapide. Mais l'environnement chimique local dans la cage semble aussi avoir un effet semblable. Les énergies des atomes invités ont été examinées en fonction de la température. Et dans ce cas ils ont observé un adoucissement des modes des atomes invités lorsque nous diminuons la température de l'échantillon. Ces observations ont été faites sur le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  de type p (avec des trous) et de type n (avec des électrons). Ils ont déduit que le transport de charge révèle un comportement semblable pour les deux dopages en fonction de la température. La température d'Einstein et le paramètre de désordre de l'atome invité dans la cage sont dépendant en grande partie de la direction des déplacements des atomes invités. D'ailleurs la température d'Einstein résulte principalement des déplacements de l'atome invité dans le plan équatorial par rapport à la configuration de la cage.

Le résultat principal de cette discussion sur le modèle d'Einstein appliqué à la dynamique des clathrates montre que les résultats sont plus proches de la réalité que pour le modèle de Debye. La description de la dynamique des atomes invités par des modes d'Einstein est pertinente. Mais il faut que cette description soit en accord avec les directions de faibles interactions électronique de la structure hôtes et de ces atomes invités.

## V. Étude de la dynamique par les expériences

L'hypothèse clé pour comprendre la dynamique dans les clathrates s'articule autour des modes de vibrations des atomes invités causés par les faibles liaisons interatomiques et de l'hybridation des orbitales atomiques des atomes invités avec les atomes de la structure hôte. D'un autre point de vue il se produit un couplage des phonons optiques associés aux mouvements des atomes invités avec les phonons acoustiques correspondant aux vibrations collectives. Les températures d'Einstein obtenues par les calculs ADP indiquent qu'en effet les atomes invités ont des énergies de vibration basses donc correspondant à des modes normaux de vibrations à faibles énergies. À partir de ces remarques il est intéressant d'étudier les modes de vibrations en utilisant soit la spectroscopie Raman soit la diffusion inélastique des neutrons et des rayons X.

## 1. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été initialement utilisée pour identifier les énergies des modes de vibrations décrites par le modèle d'Einstein dans les clathrates de type I comme  $Cs_8Zn_4Sn_{37}Ge_5$  (46). Les mesures ont été faites à température ambiante et à 10 K. À l'issue de cette étude avec la spectroscopie Raman plusieurs modes vibrationnels dans ces composés ont été identifiés. Les clathrates avec des éléments Ge et Sn montrent des spectres semblables, mais les modes vibrationnels des atomes de Sn sont plus bas en fréquences que les modes de Ge. Les mesures de polarisation des modes ont été utilisées pour identifier les modes principaux. Les modes de fréquence de basse énergie correspondant aux vibrations des atomes invités à l'intérieur des cages dans ces composés.

D'autres études avec cette technique ont suivi sur d'autres composés du type  $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ , avec (X = Eu, Sr et Ba) (45) (46). Ces études ont clairement identifié les mouvements des atomes invités placés sur le site cristallographique (6d) au centre de la cage. L'énergie des modes liée à ce mouvement diminue avec la diminution de la température. Les évolutions anormales des énergies de ces modes de vibrations sont attribuées à l'anharmonicité dans le potentiel décrivant l'interaction entre les atomes hôtes et invités. La contribution de cet effet a été déterminée expérimentalement (46). Mais la spectroscopie Raman permet d'obtenir des données limitées au centre de la zone de Brillouin. Elle n'est pas suffisante pour obtenir des informations sur toute la courbe de dispersion des phonons, c'est ainsi que les études de diffusions inélastiques ont été entreprises.

## 2. La diffusion inélastique des neutrons et des rayons X

Cette technique permet d'étudier les vibrations atomiques via la mesure des spectres de phonon. La courbe de dispersion des phonons peut être mesurée par la diffusion inélastique des neutrons d'un monocristal sur un spectromètre trois axes. Les premières mesures des courbes de dispersion des phonons ont été montrées dans les travaux de M. Christensen *et al.* (30) sur le composé  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ . Puis nous pouvons citer les travaux de H. Euchner *et al.* (31). Ces études ont montré un fort couplage des phonons liés à la dynamique des atomes invités Ba avec les phonons acoustiques du réseau.

La diffusion inélastique des neutrons sur les instruments temps de vol présente l'avantage de donner le spectre vibrationnel sur une très large gamme en énergie. La résolution de ce type d'instrument permet d'étudier des excitations avec une résolution  $\Delta E \sim \mu eV$ . Une étude très intéressante mettant en avant cette technique est décrite dans la publication de M. M. Koza *et al.* (47). Dans leurs travaux, ils mesurent la tendance du spectre de vibration du composé  $BaGeZn_x$  lorsqu'ils substituent progressivement les atomes de germanium par des atomes de zinc. Ils ont observé un décalage des pics dans le spectre vibrationnel vers les hautes énergies. Ce décalage est de l'ordre de 1 à 2 meV. Les mesures sur TOF sont adaptées pour étudier dans la densité des états de vibrations l'impact de la température sur la dynamique de réseau dans l'échantillon. Les résultats de leurs études n'ont pas montré un effet de la température sur les modes notamment ceux des atomes invités comme le barium.

Enfin il y a l'approche expérimentale utilisée par J. Baumert *et al.* (48) sur les clathrates hydrates et plus récemment par S. Pailhès *et al.* (49) pour le composé  $Ba_8Si_{46}$ . Elle a consisté à mesurer les courbes de dispersion par diffusion inélastique des rayons X, comme sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF. La résolution en énergie reste encore de l'ordre de 1.5 meV. Dans cette étude, ils ont reproduit la dispersion des branches acoustiques sur la 1<sup>er</sup> zone de Brillouin. Sur les modes longitudinaux aussi, ils observent un couplage avec les modes optiques.

## VI. Le clathrate $Ba_8Ge_{40,3}Au_{5,25}$

À présent nous allons nous intéresser au clathrate  $Ba_8Ge_{40,3}Au_{5,25}$ . La notation précise du clathrate est  $Ba_8Au_xGe_{46-x-y}\square$  où y reporte le désordre chimique et le symbole «  $\square$  » correspond aux sites vacants. Ce système a été décrit dans la publication de G. Cordier *et al.* (50). Dans ce composé un comportement électrique proche des métaux et isolant thermique a été observé, R. F. Herrmann *et al.* (51). Pour comprendre les propriétés de ce clathrate nous avons décidé d'étudier la phase  $Ba_8Ge_{40,3}Au_{5,25}$  et également la phase de haute symétrie  $Ba_8Ge_{40}Au_6$ . Nous étudierons la dynamique de réseau dans les deux phases. Dans un premier temps, nous présentons les différents modèles décrivant les structures de ces composés et leurs propriétés électroniques et thermiques.

Le clathrate d'or est de type I avec une maille cubique (10.8 Å) et groupe d'espace « Pm-3n ». Il est formé de deux structures géométriques. Dans la figure de droite, il s'agit de la phase  $Ba_8Ge_{40}Au_6$ . Il y a des dodécaèdres (orange) avec 20 atomes. Les dodécaèdres sont placés aux sommets et au centre de la maille cubique. Il y a les tétradécaèdres (bleu) à 24 atomes (Figure 9-3). Cette combinaison forme une structure hôte tridimensionnelle et compacte. Aux centres des cages, il y a un atome de Barium. L'atome  $Ba_1$  réside sur le site (2a) dans le centre du dodécaèdre formé par  $Ge_2$  sur les sites (16i). Enfin il y a un atome noté  $Ba_2$  qui est localisé au centre du tétradécaèdre, sur le site (6d), dans la cage formée des atomes Ge sur les sites (16i) et (24k) et des atomes Au sur le site (6c). Les défauts ou les atomes de substitution dans ce type de clathrate sont faibles. Ils sont préférentiellement trouvés sur le site (6d). Dans la structure, la distance Ge-Ge est de 2.50 à 2.55 Å. Au contraire, la distance entre les éléments Au-Ge est de 2.51 Å. Enfin la distance Ba-Ge(Au) est de 3.88 Å.

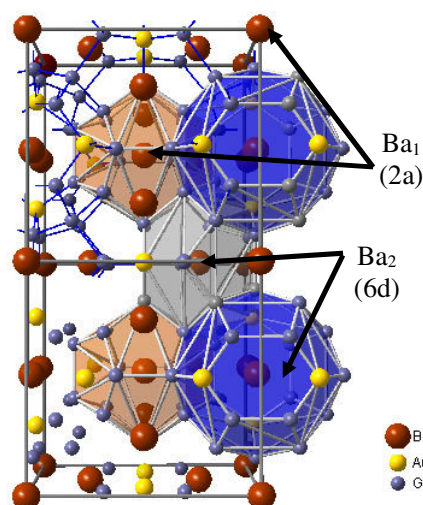


Figure 9-3 : Représentation de deux mailles dans la structure de  $Ba_8Ge_{40}Au_6$  dite de haute symétrie.

Récemment, la structure de la phase  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  a été affinée par le groupe de Juri Grin avec des mesures de diffraction des rayons X à 10 K. Ils ont ainsi défini les caractéristiques de la nouvelle structure cristallographique (Figure 9-4).

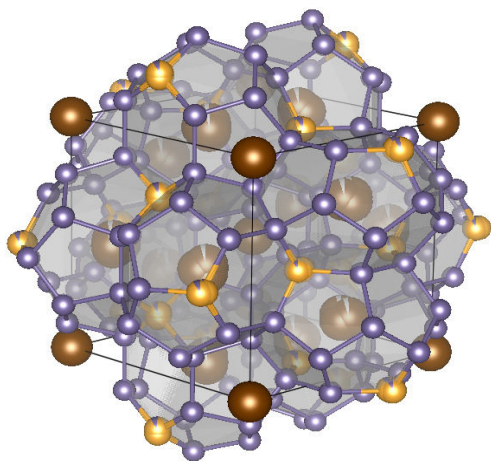


Figure 9-4 : Maille cubique unitaire dans la phase  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  avec les empilements des dodécaèdres et des tétradécaèdres, atome Ba (marron), Ge (violet) et Au (jaune).

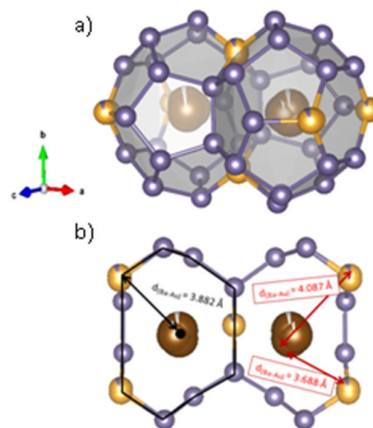
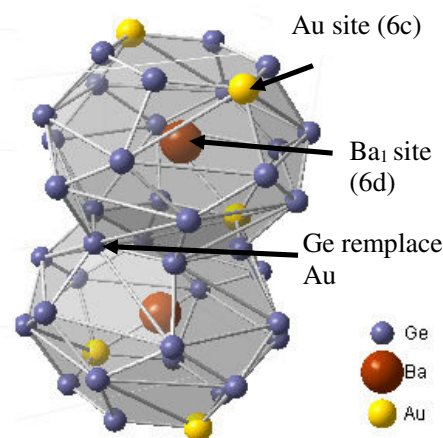


Figure 9-5 : a) Deux grandes cages dans la structure de  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$ . b) Projection de la structure  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  sur la structure de  $Ba_8Ge_{40}Au_6$  en trait pleins.

Dans la nouvelle structure, il s'agit toujours d'une maille cubique, même groupe d'espace (Pm-3n) et un paramètre de maille  $a_m = 10.8059$  Å. Les analyses des données affinées montrent un taux d'occupation partielle des atomes  $Ba_1$  sur le site 2a et des atomes Au, sur les sites (6c) définissant la grande cage (Figure 9-5-a). Ce point est l'unique différence entre les deux structures des composés  $Ba_8Ge_{40}Au_6$  et  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$ . Nous voyons en projetant la nouvelle structure sur la structure de haute symétrie que les distances entre les atomes  $Ba_1$  et Au sont différentes. Suivant le positionnement de l'atome Au, la distance avec l'atome  $Ba_1$  est soit réduite à 3.688 Å où bien allongée à 4.087 Å alors que la distance à l'équilibre est de 3.882 Å (Figure 9-5-b). Cette remarque est importante dans la compréhension de la dynamique de réseau lié à l'interaction de la structure hôte et invitée, car l'interaction de l'atome Ba est sensible à la distance avec ces plus proches voisins.

En collaboration avec Marek Mihalkovič, nous avons défini un modèle numérique avec la DFT pour cette nouvelle structure. Elle dispose d'un taux d'occupation des atomes Au variable. Nous avons défini toutes les configurations probables pour décrire ce désordre de structure par le remplacement de certains atomes Au par Ge. Dans notre nouveau modèle nous devons remplacer les atomes Au par Ge sur la grande cage, les petites cages restent identiques avec le modèle de haute symétrie. Il y a 20 atomes Ge et 4 atomes Au sur les sites de la grande cage. Le nombre des permutations possible Au/Ge est important, alors le nombre de configurations augmente très vite avec la taille de la super-maille (Tableau 9-3). Ensuite les configurations structurales changent les unes des autres par rapport à la composition (changement des atomes Au par Ge) et la taille de la super-maille. Pour chaque configuration nous calculons avec VASP l'énergie du cristal dans l'état fondamental. Ainsi nous comparons l'énergie de la structure à l'équilibre pour définir la phase la plus stable.



*Figure 9-6 : Structure des grandes cages pour décrire le désordre, ici avec le remplacement des deux atomes Au par Ge dans notre modèle numérique.*

Super-maille	Ge/Au	dE (meV/atomes)	Configurations totales	Configurations stables
1x1x1	1/6	0.2	1	1
2x1x1	1/12	stable	1	1
2x1x1	2/12	stable	66	7
2x1x1	3/12	3.9	220	12
$\sqrt{2}x\sqrt{2}x1$	3/12	3.4	220	9
2x2x2	2/24	-	1128	5
2x2x2	3/24	-	17296	23
2x2x2	4/24	-	194580	91

*Tableau 9-3 : Détails des calculs sur les configurations de la structure par rapport à la taille de la super-maille et du ratio Ge/Au. Nos études montrent que la super-maille est suffisante pour rendre compte du désordre atomique. Et elle est stable, donc nous pouvons faire des études de dynamique de réseau sur ce modèle numérique.*

Les calculs nous ont permis de repérer que la structure (2x1x1) avec un rapport Ge/Au = 2/12 était la plus stable (Tableau 9-3). L'étude de la stabilité a été faite à deux températures avec un nombre de pas croissant (T = 300 K : 8500 pas, et T = 900 K : 10000 pas) avec la MD pour montrer que la structure est stable sur une large gamme de température. Dans la structure affinée de Juri Grin et en comparant avec la structure  $Ba_8Ge_{40}Au_6$ , nous remarquons que l'atome  $Ba_2$  au centre de la grande cage à un offset :  $dR = |(0.086448, 0.20, 0)| = 0.218 \text{ \AA}$  par rapport au centre, donc nous devons faire un affinement sur la position de cet atome  $Ba_2$  dans la cage. Pour l'atome Au, nous faisons l'affinement sur l'occupation par Au sur les 2 sites de substitution de Ge. Dans la figure (9-6) nous montrons les deux grandes cages dans notre nouveau modèle numérique, nous voyons le site avec la substitution Au par Ge, pour cela nous pouvons nous référencer à la figure (9-5-b) pour le modèle de haute symétrie.

### 1. L'échantillon de la phase $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$

La croissance de l'échantillon  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  a été obtenue en utilisant la méthode de Bridgman. Le monocristal montre une longueur de 15 mm et un diamètre 10 mm, voir figure de droite. Nous avons représenté l'échantillon et les orientations des axes principaux des plans atomiques pour les mesures INS. La qualité d'un cristal est très importante pour les expériences INS en haute résolution. Il est nécessaire de vérifier la taille des grains et le caractère monphasique de l'échantillon. Pour cela nous avons étudié par la technique de diffraction des rayons X-durs cet échantillon.

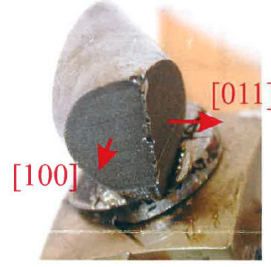


Figure 9-7 : Échantillon  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  pour les mesures INS.

Les expériences de rayonnement X-dur faites à l'ILL sur  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  ont été réalisées pour vérifier la qualité structurale de l'échantillon. La figure ci-dessous est le résultat d'une expérience X-dur dans laquelle nous évaluons la diffraction des plans cristallographiques horizontaux [011] et verticaux [110] dans la structure de l'échantillon (Figure 9-8).

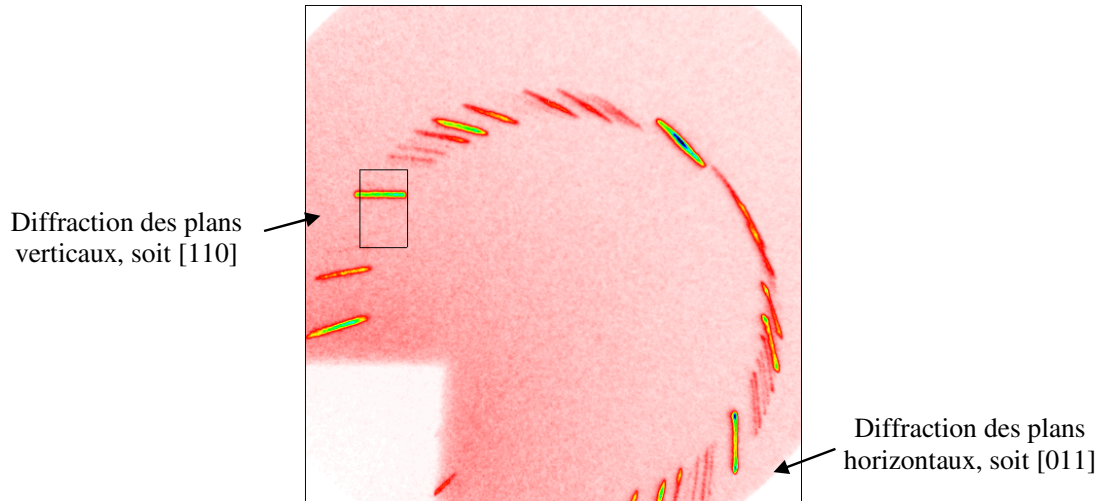


Figure 9-8 : Diffraction des plans cristallographiques orientés suivant [110] et [011]. Les bandes fines indiquent que l'échantillon est de bonne qualité.

Les largeurs des « cross-section » représentées par les spectres (Figure 9-9) montrent que les plans atomiques sont bien alignés suivant les directions [110] et [011]. La qualité de l'échantillon est évaluée en déterminant la largeur des spectres associés à ces coupes. Nous obtenons des largeurs de l'ordre de  $0.011^\circ$  pour les coupes dans ces deux directions (Figure 9-9).

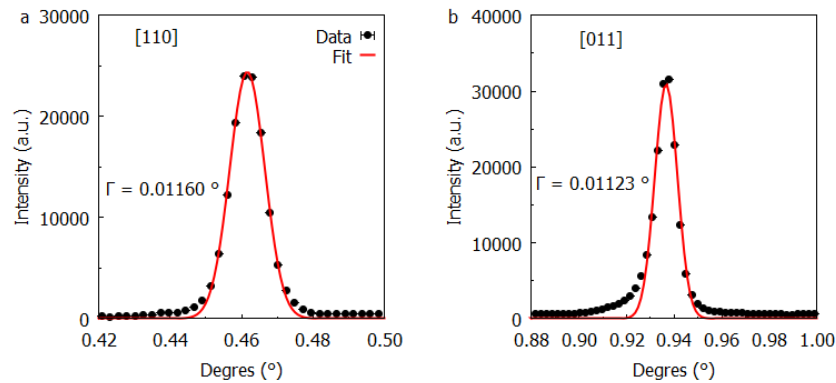
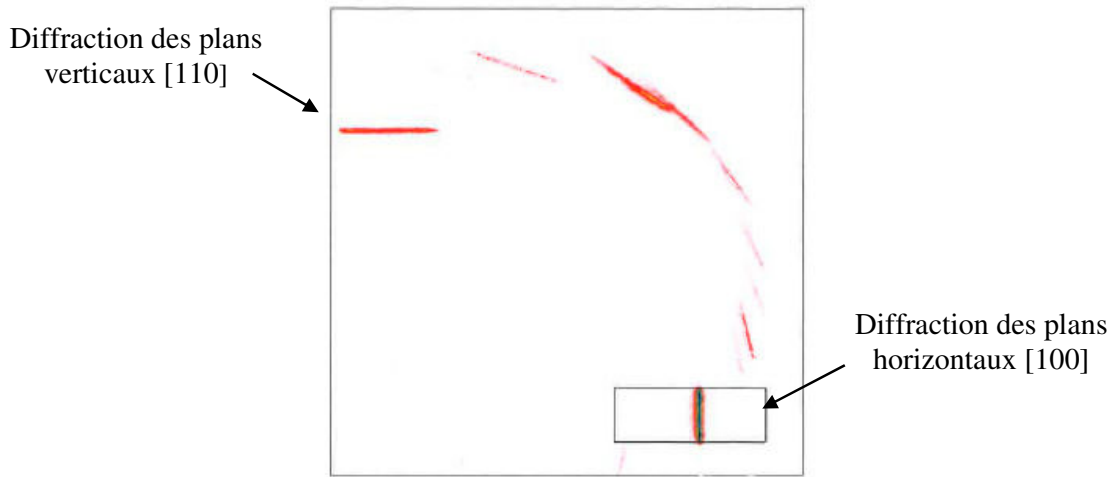


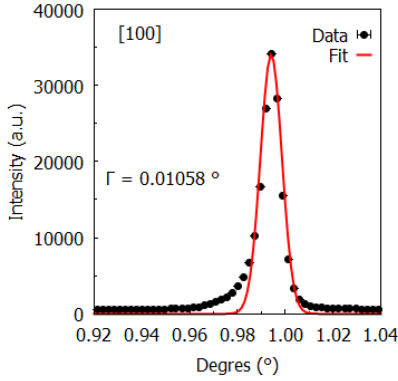
Figure 9-9 : Diffraction des plans atomiques avec fit de la coupe (mosaïcité  $\sim 0.011^\circ$ ), a) les plans sont perpendiculaires à la direction [110] et b) les plans sont perpendiculaires à la direction [011].

Nous avons fait une rotation de l'échantillon de  $+90^\circ$  suivant l'axe vertical de rotation de celui-ci. L'objectif de cette réorientation de l'échantillon est de déterminer la qualité structurale dans la troisième dimension de l'espace (Figure 9-10).



*Figure 9-10 : Diffraction des plans cristallographiques orientés suivant [110] et [100]. Ici aussi nous remarquons que les bandes sont fines.*

Dans ce cas, nous étudions l'alignement des plans de diffraction dont la normale est suivant la direction [100]. Nous traçons le profil de la coupe associée à la diffraction des plans [100] (Figure 9-11). Dans cette dernière direction, nous estimons une largeur de  $0.010^\circ$  soit pour la mosaïcité de l'échantillon.



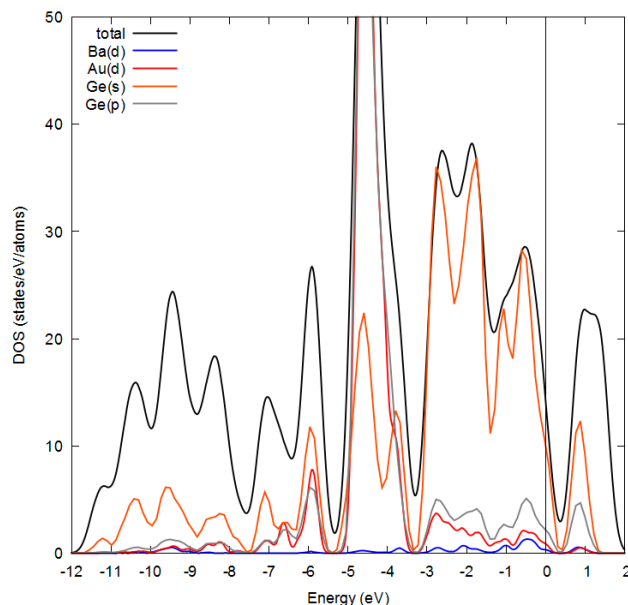
*Figure 9-11 : Diffraction des plans atomiques perpendiculaire à la direction [100], avec fit de la largeur de la coupe. Une mosaïcité de  $0.010^\circ$  est calculée.*

## 2. Les propriétés électroniques

Nous avons estimé les caractéristiques électroniques de la phase  $Ba_8Ge_{40.3}Au_6$ . La densité des états électroniques révèle que les états des orbitales  $d$  du Barium contribuent sur une large gamme d'énergie au-dessous du niveau de Fermi (Figure 9-12). Il y a également le chevauchement entre les orbitales  $s$  et les orbitales  $p$  de l'atome Ge aussi bien que les orbitales  $s$  et  $d$  pour Au dans les énergies entre  $-5$  eV et  $-7$  eV. Ces interactions révèlent la nature rigide des cages dans ce composé. Nous observons également le chevauchement des orbitales électroniques  $d$  de Au (rouge) et Ba (bleu) au-dessous du niveau de Fermi entre  $-3$  eV et  $0$  eV. Dans cette zone nous pouvons considérer que la région entre  $-4$  eV et  $0$  eV des états électroniques correspond à la partie liante pour l'interaction Ba-Au. Ceci est en accord avec l'image d'une interaction hôte-invité dans les clathrates métalliques. Pour le clathrate  $Ba_8Ge_{40.3}Au_6$ , la densité des états au niveau de Fermi est de 10 états par électron-volt comme nous le



montrons dans la figure (9-12), tandis que pour le composé avec  $x < 5.33$  nous obtenons un comportement semi-conducteur, avec un gap au niveau de Fermi. Il est possible que la présence d'un désordre structurale entrainera un décalage des états électroniques vers les plus faibles énergies. Ce comportement de la densité des états électroniques par rapport à la stœchiométrie des éléments chimiques a été également observé dans d'autres phases complexes.



**Figure 9-12 :** Densité des états électroniques obtenus par la DFT pour le composé  $Ba_8Ge_{40.3}Au_6$ . Nous voyons que le niveau de Fermi n'est pas situé au minimum du pseudo-gap. Un désordre dans la structure donnera le placement d'EF dans ce minimum.

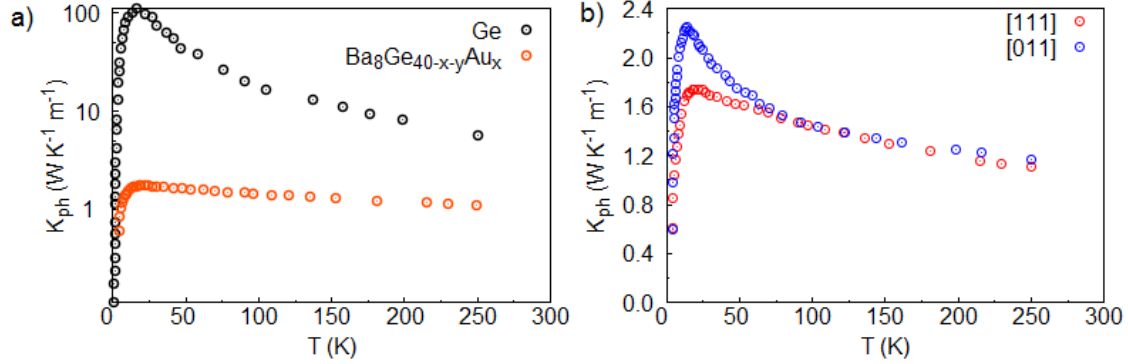
Dans le clathrate d'or avec la structure hôte Ge-Au, il est avéré que la liaison Au-Ge est covalente. Pour les atomes isolés, les maximums de l'isosurface « *Electron Localization Indicator - ELI* » sont localisés entre l'atome Ba et les atomes Au, révélant aussi l'interaction covalente Ba-Au (52). Généralement pour les clathrates métalliques, une interaction ionique est souvent observée entre les atomes invités et hôtes. Nous avons observé une distribution sphérique des isosurfaces autour de l'atome invité, avec l'absence d'attracteurs (électrons) entre les atomes invités et le cadre (Ge) qui constituent le cadre de la petite cage. Cet atome  $Ba_1$  est un peu isolé dans la structure. Par contre les attracteurs entre les atomes Ba et Au révèlent une interaction covalente dirigée entre l'atome Ba et les atomes Au car une déformation de l'isosurface est observée. La modification directionnelle du nuage électronique autour des atomes Ba de la grande cage est relativement faible.

### 3. Les propriétés de conductivité thermique

Dans le clathrate d'or, la conductivité thermique totale  $\kappa_{ph}$  est de l'ordre de 1 à 2 W/m.K. La conductivité thermique de réseau notée  $\kappa_{ph}$  est obtenue en soustrayant la contribution électronique  $\kappa_{el}$  de la conductivité thermique totale. La conductivité thermique évolue très peu avec la température (Figure 9-13-a). La comparaison avec Ge sur la même gamme de température montre bien cette indépendance avec la température (Figure 9-13-a). Au-dessus de la température ambiante, la conductivité thermique de réseau est réduite à environ 0.6 W/m.K près de 500 K. Les raisons de cette faible conductivité thermique totale pourraient être dues à des processus Umklapp dominant à haute température. Les interactions Ba-Au associé à un mode de vibration du type Einstein décrivant la dynamique de l'atome Ba au centre de la grande cage et le désordre chimique Au/Ge peuvent être aussi les clés pour expliquer cette faible conductivité thermique.

Enfin toutes ces propriétés liées aux comportements de réseau dans le clathrate d'or montrent une anisotropie de la conductivité thermique suivant la direction [011], par rapport aux autres directions. Nous observons cette anisotropie sur deux directions [111] et [011] à basse température, car à partir de

80 K les courbes se superposent en accord avec un faible de comportement à hautes températures (Figure 9-13-b).



**Figure 9-13 :** a) Conductivité thermique dans le composé  $Ba_8Au_xGe_{46-x-y}$  et le Germanium (53). Nous notons que la mesure de la conductivité pour Ge a été divisée par un facteur 10 pour la comparer avec le clathrate d'or. b) Les mesures de conductivité thermique dans le clathrate d'or dans deux directions [111] et [011] montrent une anisotropie à faible température. Les mesures de conductivité thermique pour le clathrate ont été faites dans le groupe de S. Paschen et de P. Tomes à Vienne dans le cadre de notre collaboration.

La combinaison de la résistivité électrique, puissance thermique et des valeurs de conductivité thermiques mène à une valeur très intéressante de  $ZT = 0.3$  à 511 K dans le cadre d'une application thermoélectrique. Cette valeur de  $ZT$  est plus faible que ce qui est reporté pour d'autre clathrate qui est proche de l'unité comme pour le clathrate  $Ba_8Ga_xGe_{46-x}$  (62).

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté en détail les clathrates. Nous avons fait un rappel des enjeux sur les propriétés de transport comme la conductivité thermique de réseau dans les clathrates. Puis nous avons fait un état des connaissances à propos de la dynamique de réseau sur ces systèmes.

Dans la suite, nous nous intéresserons au clathrate d'or,  $Ba_8Au_xGe_{46-x-y}$ . Ce composé montre une conductivité thermique très faible et indépendante de la température, ce qui est une caractéristique que nous retrouvons dans de nombreux CMAs. Beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont cherché à expliquer la valeur et le comportement de la conductivité thermique de réseau dans les CMAs comme les clathrates, en rapport avec la dynamique de réseau des phonons.

Jusqu'à présent les mesures expérimentales et numériques ont donné plusieurs indications sur la propagation des phonons dans les clathrates. L'hybridation des modes acoustiques et optiques ont permis de rendre compte dans la dynamique de réseau de l'importance du couplage des atomes hôtes et invités et des vibrations des atomes invités. Ces modes optiques peuvent être présentés comme des modes de Rattling, mais ce concept n'est pas totalement accepté dans la communauté. Le temps de vie des modes qui transportent la chaleur est un paramètre qui n'a pas encore été estimé dans les clathrates. D'ailleurs il n'y a pas de mesures précises du temps de vie des phonons, car il s'agit d'un paramètre très difficile à estimer. Donc la compréhension de la dynamique de réseau dans les clathrates n'est pas complète.

Nos investigations sur le clathrate d'or ont plusieurs objectifs. D'une part nous voulons estimer la valeur du temps de vie des phonons et sa dépendance avec la température. D'autre part nous voulons donner des réponses sur l'implication du désordre de structure et du couplage entre les réseaux hôtes et invités sur les propriétés de transport.

Il y a différents modèles atomiques pour décrire la structure du clathrate d'or, le modèle dit ordonné « *High Symmetry – HS* » correspondant à la phase  $Ba_8Ge_{40}Au_6$ . Plus récemment, nous avons développé un modèle numérique pour décrire le désordre chimique, dans l'occupation des sites cristallographiques par l'atome Au et Ge sur le site (6c). Ce modèle est en accord avec la représentation



structurale affinée de la diffraction des rayons X récente dans la phase  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$ . Les calculs de dynamique de réseau par la DFT sur ces deux modèles nous permettront de rendre compte de l'effet du désordre, sur la propagation des phonons.

L'approche expérimentale sera très largement utilisée notamment avec la diffusion inélastique des neutrons, car nous disposons d'un échantillon d'une qualité remarquable. Nous pensons pouvoir exploiter la qualité de notre échantillon en faisant des mesures en haute résolution sur les spectromètres TAS et spin-echo. Ainsi nous pourrions estimer le temps de vie des modes de vibrations. Sa dépendance en température est aussi une chose à laquelle nous nous intéresserons. Les résultats de nos investigations expérimentales sont présentés dans le chapitre suivant.

## VIII. Bibliographie

1. **H. Davy** . On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1811, Vol. 101, pp. 155 – 162.
2. **L. Pauling**. The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *Journal of the American Chemical Society*. 1935, Vol. 57, pp. 2680–2684.
3. **A. J. Karttunen, T. F. Fässler, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen**. Structural Principles of Semiconducting Group 14 Clathrate Frameworks. *Inorganic Chemistry*. 2013, Vol. 50, pp. 1733–1742.
4. **J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros**. Clathrate Structure of Silicon  $Na_8Si_{46}$  and  $Na_xSi_{136}$  ( $x < 11$ ). *Science*. 1965, Vol. 150, pp. 1713 – 1714.
5. **C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller**. Sur une nouvelle famille de clathrates minéraux isotopes des hydrates de gaz et de liquides. Interprétation des résultats obtenus. *Journal of Solid State Chemistry*. 1970, Vol. 2, pp. 570–581.
6. **G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman**. Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters*. 1998, Vol. 73, pp. 178–180.
7. **G. A. Slack, D. M. Rowe**. s.l. : CRC Handbook for Thermoelectrics. CRC Press, 1995.
8. **A. A. Demkov, O. F. Sankey, K. E. Schmidt, G. B. Adams, M. O’Keeffe**. Theoretical investigation of alkali-metal doping in Si clathrates . *Physical Review B*. 1994, Vol. 50(23), pp. 17001–10.
9. **E. Alleno, G. Maillet, O. Rouleau, E. Leroy, C. Godart, W. Carrillo-Cabrera, P. Simon, Yr. Grin**. Germanium Vacancies and Charge Transport Properties in  $Ba_8Zn_xGe_{46-x-y}$ . *Chemistry of Materials*. 2009, Vol. 21, pp. 1485 – 1493.
10. **H. Zhang, H. Borrmann, N. Oeschler, C. Candolfi, W. Schnelle, M. Schmidt, U. Burkhardt, M. Baitinger, J. T. Zhao, Y. Grin**. Atomic Interactions in the p-Type Clathrate I  $Ba_8Au_{5,3}Ge_{40,7}$ . *Inorganic Chemistry*. 2011, Vol. 50, pp. 1250 – 1257 .
11. **L. T. K. Nguyen, U. Aydemir, M. Baitinger, E. Bauer, H. Borrmann, U. Burkhardt, J. Custers, A. Haghighirad, R. Hofler, K. D. Luther, F. Ritter, W. Assmus, Y. Grin, S. Paschen**. Atomic ordering and thermoelectric properties of the n-type clathrate  $Ba_8Ni_{3,5}Ge_{42,1}$ . *Dalton Transactions*. 2010, Vol. 39(4), pp. 1071-1077.
12. **R. F. Herrmann, K. Tanigaki, S. Kuroshima, H. Suematsu**. Superconductivity in silicon based barium-inclusion clathrates. *Chemical Physics Letters*. 1998, Vol. 283, pp. 29–32.
13. **B. Böhme, U. Aydemir, A. Ormeci, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin**. Synthesis of the intermetallic clathrate  $Na_2Ba_6Si_{46}$  by oxidation of  $Na_2BaSi_4$  with HCl. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007, Vol. 8, pp. 410 – 415.
14. **A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin**. A guest-free germanium clathrate. *Nature*. 2006, Vol. 443, pp. 320–323.
15. **M. Beekman, W. Schnelle, H. Borrmann, M. Baitinger, Y. Grin, G. S. Nolas**. Intrinsic Electrical and Thermal Properties from Single Crystals of  $Na_{24}Si_{136}$ . *Physical Review Letters*. 2010, Vol. 104 (1), pp. 183-201.
16. **A. Bentien, A. E. C. Palmqvist, J.D. Bryan, S. Latturner, G.D. Stucky, L. Furenlid, B. B. Iversen**. Experimental charge densities of semiconducting cage structures containing alkaline earth guest atoms. . *Angewandte Chemie*. 2000, Vol. 112(20), pp. 3759-3762.
17. **J. D. Bryan, N. P. Blake, H. Metiu, G. D. Stucky, B. B. Iversen, R. D. Poulsen, A. Bentien**. Nonstoichiometry and chemical purity effects in thermoelectric  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  clathrate. *Journal of applied physics*. 2002, Vol. 92(12), pp. 7281-7290.

18. **A. Bentien, S. Johnsen, B. B. Iversen.** Strong phonon charge carrier coupling in thermoelectric clathrates. *Physical Review B*. 2006, Vol. 73(9), pp. 0943-01.
19. *24th International Conference on Thermoelectrics (ICT 05)* . **S. Johnsen, A. Bentien, G. K. H. Madsen, M. Nygren, B. B. Iversen and I. Ieee.** Clemson : s.n., 2005. SC, pp 226–229.
20. **Zintl, E.** Intermetallische verbindungen. *Angewandte Chemie*. 1939, Vol. 52(1), pp. 1-6.
21. **G. K. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, D. J. Singh.** Electronic structure and transport in type-I and type-VIII clathrates containing strontium, barium, and europium. *Physical Review B*. 2003, Vol. 68(12), pp. 1252-12.
22. **Dharma-Wardana, M. W. C.** The thermal conductivity of the ice polymorphs and the ice clathrates. *The Journal of Physical Chemistry*. 1983, Vol. 87(21), pp. 4185-4190.
23. **J. S. Tse, M. A. White.** Origin of glassy crystalline behavior in the thermal properties of clathrate hydrates: a thermal conductivity study of tetrahydrofuran hydrate. *The Journal of Physical Chemistry*. 1988, Vol. 92(17), pp. 5006-5011.
24. **J.S. Tse, D.D. Klug, J.Y. Zhao, W. Sturhahn, E.E. Alp, J. Baumert, C. Gutt, M.R. Johnson, W. Press,.** Anharmonic motions of Kr in the clathrate hydrate. *Nature Materials*. 2005, Vol. 4(12), pp. 917-921.
25. **J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, V. F. Sears, Y. P. Handa.** Rotational and translational motions of trapped methane. Incoherent inelastic neutron scattering of methane hydrate. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1997, Vol. 101(25), pp. 4491-4495.
26. **J. S. Tse, V. P. Shpakov, V. R. Belosludov, F. Trouw, Y. P. Handa, W. Press.** Coupling of localized guest vibrations with the lattice modes in clathrate hydrates. *EPL (Europhysics Letters)*. 2001, Vol. 54(3), pp. 354-360.
27. **S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder.** Zintl phases for thermoelectric devices . *Dalton Transactions*. 2007, Vol. 21, pp. 2099-2107.
28. **S. Paschen, V. Pacheco, A. Bentien, A. Sanchez, W. Carrillo-Cabrera, M. Baenitz, F. Steglich.** Are type-I clathrates Zintl phases and ‘phonon glasses and electron single crystals? *Physica B: Condensed Matter*. 2003, Vol. 328(1), pp. 39-43.
29. **C. Gatti, L. Bertini, N. P. Blake, B. B. Iversen.** Guest–Framework Interaction in Type I Inorganic Clathrates with Promising Thermoelectric Properties: On the Ionic versus Neutral Nature of the Alkaline-Earth Metal Guest A in  $A_8Ga_{16}Ge_{30}$  (A= Sr). *Chemistry-A European Journal*. 2003, Vol. 9(18), pp. 4556-4568.
30. **M. Christensen, A. B. Abrahamsen, N. B. Christensen, F. Juranyi, N. H. Andersen, K. Lefmann, B. B. Iversen.** Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials. *Nature materials*. 2008, Vol. 7(10), pp. 811-815.
31. **H. Euchner, S. Pailhès, L. T. K. Nguyen, W. Assmus, F. Ritter, A. Haghighirad, Y. Grin, S. Paschen, M. de Boissieu.** Phononic filter effect of rattling phonons in the thermoelectric clathrate  $Ba_8Ge_{40+x}Ni_{6-x}$ . *Phys. Rev. B* . 2012, Vols. 86, 22, pp. 2243-03.
32. **P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, B. Champagnon, Y. Guyot, L. Saviot, A. J. Dianoux.** Phonon density of states of silicon clathrates: characteristic width narrowing effect with respect to the diamond phase. *Physical Review B*. 1999, Vol. 59(15), pp. 10099-6.
33. **C. W. Myles, J. Dong, O. F. Sankey, C. A. Kendziora, G. S. Nolas.** Vibrational properties of tin clathrate materials. *Physical Review B*. 2002, Vol. 65(23), pp. 2352-08.
34. **B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G. Mandrus.** Structural disorder and magnetism of the semiconducting clathrate  $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ . *Journal of alloys and compounds*. 2001, Vol. 322(1), pp. 127-134.
35. **Phillips, W.A.** *Amorphous Solids: Low Temperature Properties*. Berlin : Springer, 1981.

36. **B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G. Mandrus, G. S. Nolas.** Structural disorder and thermal conductivity of the semiconducting clathrate  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, Vol. 296(1), pp. 80-86.
37. **V. Keppens, B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, C. Laermans.** When does a crystal conduct heat like a glass? *Philosophical magazine letters*. 2000, Vol. 80(12), pp. 807-812.
38. **M. Christensen, N. Lock, J. Overgaard, B. B. Iversen.** Crystal structures of thermoelectric n- and p-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  studied by single crystal, multitemperature, neutron diffraction, conventional X-ray diffraction and resonant synchrotron X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, Vol. 128(49), pp. 15657-15665.
39. **N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, H. Metiu.** Band structures and thermoelectric properties of the clathrates  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ , and  $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$ . *The Journal of Chemical Physics*. 2001, Vol. 115(17), pp. 8060-8073.
40. **B. T. M. Willis, A.W. Pryor.** *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge UK : Cambridge University Press, 1975.
41. **B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, D. Mandrus.** Structural, magnetic, thermal, and transport properties of  $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (X= E u, S r, B a) single crystals. *Physical Review B*. 2001, Vol. 63(24), p. 245113-8.
42. **Y. Jiang, F. Bridges, M. A. Avila, T. Takabatake, J. Guzman, G. Kurczveil.** EXAFS study of n- and p-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . *Physical Review B*. 2008, Vol. 78(1), p. 014111-13.
43. **M. Christensen, S. Johnsen, F. Juranyi, B. B. Iversen.** Clathrate guest atoms under pressure. *Journal of Applied Physics*, 2009, Vol. 105(7), p. 073508-9.
44. **G. S. Nolas, C. A. Kendziora.** Raman scattering study of Ge and Sn compounds with type-I clathrate hydrate crystal structure. *Physical Review B*, 2000, Vol. 62(11), p. 7157-7161.
45. **Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake.** Dynamical properties of guest ions in the type-I clathrate compounds  $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (X= Eu, Sr, Ba) investigated by Raman scattering, *Physical Review B*. 2008, Vol. 74(17), p. 174303-5.
46. **Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, T. Takabatake.** Raman scattering of type-I clathrate compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, Vol. 383(1), pp. 134-136.
47. **M. M. Koza, M. R. Johnson, H. Mutka, M. Rotter, N. Nasir, A. Grytsiv, P. Rogl.** Vibrational dynamics of the type-I clathrate  $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_y$  (x= 0, 2, 4, 6, 8). *Physical Review B*, 2010, Vol. 82(21), p. 214301-11.
48. **J. Baumert, C. Gutt, V. P. Shpakov, J. S. Tse, M. Krisch, M. Müller, W. Press.** Lattice dynamics of methane and xenon hydrate: Observation of symmetry-avoided crossing by experiment and theory. *Physical Review B*, 2003, Vol. 68(17), p. 174301-7.
49. **S. Pailhès, H. Euchner, V. M. Giordano, R. Debord, A. Assy, S. Gomès, M. de Boissieu.** Localization of Propagative Phonons in a Perfectly Crystalline Solid. *Physical review letters*, 2014, Vol. 113(2), p. 02550-6.
50. **G. Cordier, P. Woll.** Neue ternäre intermetallische Verbindungen mit Clathratstruktur:  $\text{Ba}_8(\text{T, Si})_6\text{Si}_{40}$  und  $\text{Ba}_6(\text{T, Ge})_6\text{Ge}_{40}$  mit  $\text{T} \equiv \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ . *Journal of the Less Common Metals*, 1991, Vol. 169(2), pp. 291-302.
51. **R. F. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, O. Zhou.** Electronic structure of Si and Ge gold-doped clathrates. *Physical Review B* 1999, Vol. 60(19), p. 132-145.
52. **Z. Zhang, H. Borrmann, N. Oeschler, C. Candolfi, W. Schnelle, M. Schmidt, Y. Grin.** Atomic interactions in the p-type clathrate I  $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.3}\text{Ge}_{40.7}$ . *Inorganic chemistry*. 2011, Vol. 50(4), pp. 1250-1257.

53. **J. D. Chung, A. J. H. McGaughey, M. Kaviany.** Role of phonon dispersion in lattice thermal conductivity modeling . *Journal of heat transfer.*, 2004, Vol. 126(3), pp. 376-380.
54. **C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller.** Sur une nouvelle famille de clathrates minéraux isotopes des hydrates de gaz et de liquides. Interprétation des résultats obtenus. *Journal of Solid State Chemistry.* 1970, Vol. 2(4), pp. 570-581.
55. **G. S. Nolas, G. A. Slack.** Thermoelectric clathrates. *American Scientist.* 2001, Vol. 89, pp. 136.
56. **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin.** *Solid state physics.* Brooks/Cole, USA : s.n., 1976.
57. **Jeffrey, G. A.** in *Structural aspects of inclusion compounds formed by inorganic and organometallic host lattices.* London : J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol Academic Press, 1984.
58. **K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, T. Takabatake.** Off-center rattling modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ , *Physical Review B.* 2010, Vol. 81(20), pp. 205-207.
59. **C.-H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou, T. Takabatake.** Phonon dynamics of type-i clathrate  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  studied by inelastic neutron scattering, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008, Vol. 77, pp. 260–262.
60. **Mutka, H.** *Les vibrations dans des cages sont-elles des modes «hochet»-comment aller au-delà de la densité d'états des échantillons polycristallins?* s.l. : Ecole thématique de la Société Française de la Neutronique SFN, 2010. 10, pp. 529-543.
61. **Slater, J.C.** Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 1964, Vol. 41(10), pp. 3199-3204.
62. **H. Anno, M. Hokazono, M. Kawamura, J. Nagao, K. Matsubara,** (2002, August). Thermoelectric properties of  $Ba_8Ga_xGe_{46-x}$  clathrate compounds. In *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02. Twenty-First International Conference on* (pp. 77-80). IEEE.

## 10. Chapitre

### La dynamique de réseau dans le clathrate $\text{Ba}_8\text{Ge}_{46-x-y}\text{Au}_x$ : expériences et simulations

#### I. Introduction

Nous avons étudié la dynamique de réseau sur le clathrate  $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ . L'objectif de nos investigations a été de comprendre la propagation des phonons dans la structure du clathrate par les calculs de dynamique de réseau avec la DFT et les expériences de neutronique. Ce matériau montre une très faible conductivité thermique de réseau ( $\sim 1.3 \text{ W/m.K}$ ). L'étude du transport de la chaleur passe nécessairement dans l'estimation des paramètres qui le contrôle. Dans ce chapitre nous nous emploierons à présenter notre démarche pour estimer la dispersion des modes de vibrations ainsi que la durée de vie des phonons sur les modes de vibration du réseau. Il s'agit ici d'un paramètre clé dont la valeur et la dépendance à la température et dans l'espace ( $q, \omega$ ) est encore difficile à estimer.

Pour répondre à cette problématique, nous avons tout d'abord fait des calculs de dynamique de réseau dans l'approximation harmonique avec la DFT. Nous avons étudié les deux modèles numériques sur les phases  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$  et  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ . De même nous avons utilisé la diffusion inélastique des neutrons sur un spectromètre Trois-Axes standard et avec l'option spin-echo. La qualité de notre monocristal et les options sur l'instrument 2T puis sur IN22, nous ont permis d'améliorer la résolution de l'instrument pour extraire les paramètres physiques tels que la dispersion et le temps de vie des modes de vibrations.

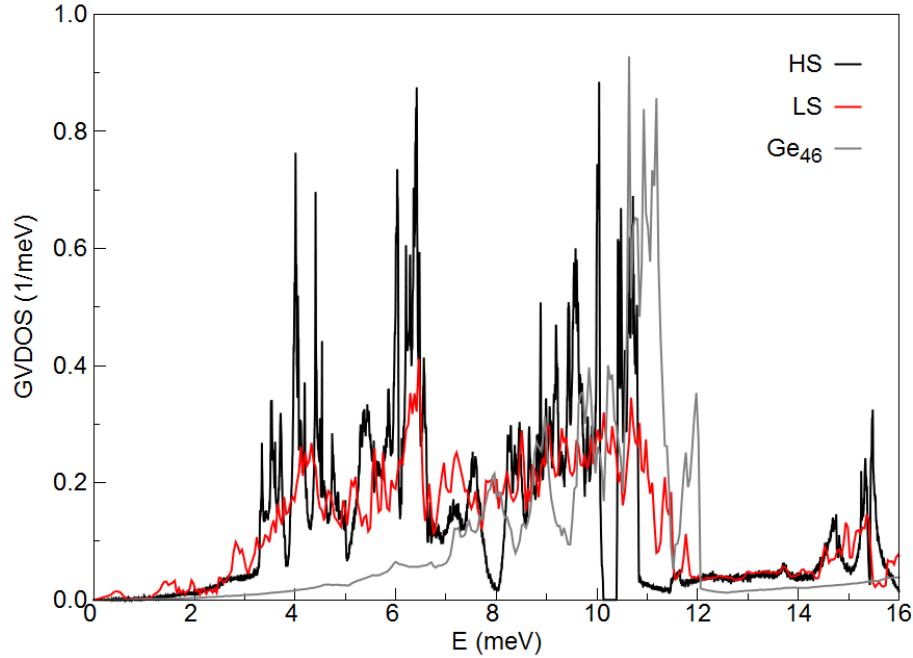
#### II. Les calculs de dynamique de réseau et l'approximation harmonique

Nous calculons la dynamique de réseau dans l'approximation harmonique avec la DFT. Nous avons travaillé sur les deux modèles. Le premier modèle qui présente une configuration de haute symétrie cubique  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$  (HS) avec 54 atomes dans la super-maille ( $1 \times 1 \times 1$ ). Dans le modèle avec du désordre (changement de 2 atomes Au par 2 atomes Ge) de la phase  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  (LS), nous avons 108 atomes dans la super-maille ( $2 \times 1 \times 1$ ) que nous avons présenté dans le chapitre 9. Nous avons appliqué la même méthode de calcul pour les deux modèles. Les calculs DFT ont été conduits en utilisant le code VASP (1), l'emploi des pseudo-potentiels (PAW) et l'approximation (GGA). Pour le clathrate, il n'y a pas de champ de force du fait de l'interaction à plusieurs corps dans ces systèmes à base de Germanium. En premiers lieu la maille unitaire du modèle a été optimisée à l'état fondamental électronique. Pour cela nous avons utilisé une énergie de « cut-off » égale à 287.4 eV. Un maillage de haute précision avec un k-point ( $4 \times 4 \times 4$ ) pour la structure (HS) et ( $4 \times 2 \times 4$ ) pour la structure (LS). La diminution du k-point dans la direction dont le paramètre de la super-maille est doublé, a été nécessaire car le nombre d'atome donc d'électrons dans la structure (LS) est plus important donc le calcul électronique est plus long. Un critère de convergence des forces résiduelles de  $10^{-5} \text{ eV/\AA}$  a été appliqué pour les deux modèles. Après avoir optimisé la structure pour laquelle nous avons obtenu la minimisation de l'énergie égale à -0.2323 eV/atomes, nous avons défini les déplacements non équivalents sur la symétrie du cristal. Nous déplaçons chaque atome non-équivalent de  $\pm 0.03 \text{ \AA}$  dans la super-maille. En résolvant la matrice dynamique (Hellmann-Feynman) pour un vecteur d'onde sélectionner avec le package PHONON (2), nous avons calculé les fréquences et des vecteurs propres correspondants ( $\omega, q$ ). De ces vecteurs propres et valeurs propres nous calculons la fonction de diffusion et la densité des états de vibrations.

Nous avons calculé la densité des états des phonons pour les différents modèles de clathrate de type I (Figure 10-1). La comparaison sur la GVDOS entre le clathrate et le système :  $\text{Ge}_{46}$  montre que les états de phonons à basses énergies correspondent aux atomes Ba dans les cages. D'autre part les atomes Au doivent également contribuer à ces états de vibrations à 4 meV, 6 meV et 15 meV.

La comparaison de la GVDOS entre les deux modèles du clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$  (HS) et  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  (LS), montre que les densités des états de vibrations sont moins fortes pour la structure désordonnée car le désordre implique une redistribution des phonons sur plus de modes. Par la suite

nous nous intéresserons aux phonons dont l'énergie sera entre 1 et 10 meV pour lesquels nous pouvons calculer et mesurer la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Les deux calculs montrent clairement une vraisemblance dans le calcul des états de phonons.



*Figure 10-1: Calcul de la GVDOS, pour les modèles des clathrates  $Ba_8Ge_{40}Au_6$  (HS) et  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  (LS) et le système  $Ge_{46}$  (empty cage). Nous observons que des modes de vibrations (4 meV et 6 meV) sont présents dans le clathrate d'or du fait des atomes Au et Ba.*

### III. La configuration de nos mesures de diffusion inélastique

Nos premières investigations expérimentales INS sur notre échantillon de la phase  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  ont été faites sur le spectromètre 2T (TAS) au laboratoire Léon Brillouin sur le complexe scientifique nucléaire du « Centre à l'Energie Atomique - (CEA) » de Saclay près de Paris.

L'objectif de ces mesures a été d'étudier la propagation des phonons et aussi d'essayer d'estimer le temps de vie des phonons. Nous avons travaillé au vecteur d'onde  $k_f$  fixé à  $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons utilisé un monochromateur, courbé verticalement en graphite (notation PG002) et un analyseur en graphite polycristallin courbé horizontalement et verticalement. Nous avons placé en annexe la configuration de l'instrument 2T (Annexe 10-1). Par la suite nous avons procédé à l'alignement de notre instrument. Il y a plusieurs étapes présentées ci-dessous:

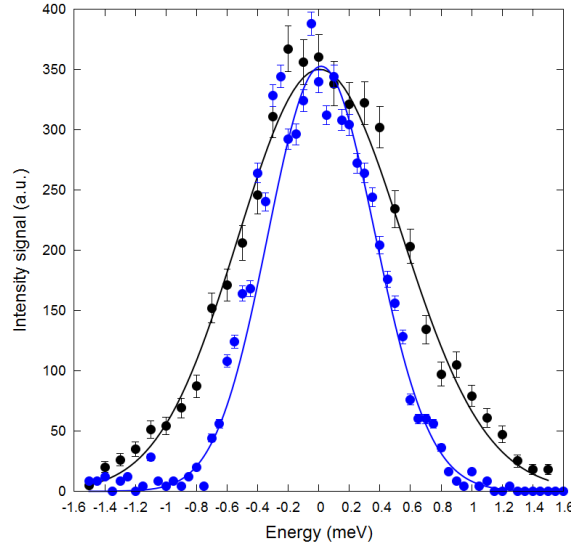
Réglage de la longueur d'onde : Nous réglons la longueur d'onde incidente des neutrons. Pour cela nous utilisons une poudre d'alumine. Pour un alignement parfait de la longueur d'onde, nous procédons à plusieurs mesures en  $2\theta$ . Ensuite nous traçons la courbe de  $k_i$  en fonction de  $2\theta$ . Puis nous faisons un fit avec la loi de Bragg qui nous permet de connaître exactement la longueur d'onde à  $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ .

Détermination du flux : Nous procédons à des mesures sur un petit échantillon de vanadium pour déterminer le flux de neutrons incidents. Pour le vanadium nous connaissons parfaitement sa masse et sa section efficace. Ces mesures sont importantes car elles nous permettront d'évaluer le bruit de fonds des éléments extérieurs à l'échantillon. Nos réglages ont permis d'avoir sur le vanadium un bruit de fond de 0.9 à 1 cts/min sur 2T.

L'Alignement en énergie : Nous utilisons un échantillon de vanadium pour fixer l'énergie à un transfert nul, ainsi nos spectres en énergie seront précis en énergie. En principe pour l'alignement en énergie nous faisons un scan en énergie. Ensuite nous nous plaçons au maximum de la mesure pour définir les angles du spectromètre pour laquelle l'énergie de transfert est nulle. Ces paramètres

permettront de faire les corrections de zéro sur les angles. Ainsi nous évitons de faire les corrections sur le décalage en énergie des spectres de phonons.

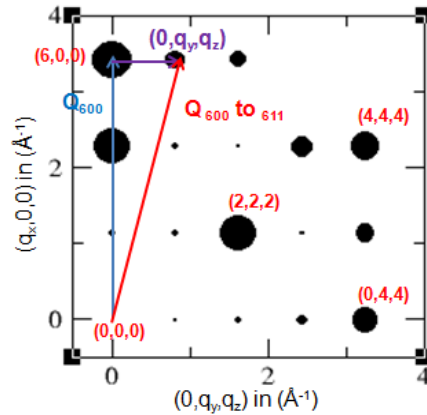
Pour valider le réglage de l'instrument, nous avons évalué la résolution expérimentale de l'instrument par une mesure sur un échantillon de vanadium (Figure 10-2). La résolution de l'instrument est d'environ 1.14 meV. Il s'agit d'une résolution standard sur un instrument TAS. La résolution standard correspond à un set-up avec un monochromateur/analyseur (PG002) et avec analyseur courbé, en référence à l'annexe (10-1). Dans une autre expérience, nous avons obtenu une résolution instrumentale de 0.89 meV sur le même spectromètre et le même échantillon de vanadium (Figure 10-2). Nous avons utilisé des collimations de 20' et un analyseur plat en graphite monocristallin. La comparaison des mesures sur la résolution a permis d'estimer une perte d'un facteur 4 sur l'échantillon de vanadium et un facteur 17.5 sur l'intensité des Bragg dans l'échantillon  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ .



**Figure 10-2 :** Mesure de la résolution de l'instrument 2T sur le vanadium (monochromateur et analyseur en graphite,  $k_f$  est fixée à  $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ . Il y a les mesures (points) et le fit (trait continu). a) Courbes noires, la mesure de résolution standard, le fit donne une largeur FWHM = 1.11 meV, l'analyseur est courbé. b) Les courbes bleues, la mesure de haute résolution avec une largeur FWHM = 0.89 meV. Les courbes pour la haute résolution ont été multipliées par un facteur 4 pour comparer avec les courbes de la résolution standard.

### 1. L'alignement de l'échantillon dans le plan de diffusion [100]-[011]

Nos mesures ont été faites dans le plan de diffusion [100] et [011] (Figure 10-3). Une bonne connaissance de l'échantillon avec la diffraction de Laue et des rayons X-durs, nous a permis de rapidement orienter l'échantillon sur 2T, ce qui fut un gain de temps pour nos mesures INS. Tout d'abord nous recherchons le pic de Bragg (600). Sa position à  $3.56 \text{ \AA}^{-1}$  n'est pas hors limite pour 2T. Ensuite nous alignons notre échantillon suivant la direction [011] sur le pic de Bragg (044). Puis nous réglons les fentes pour limiter les diffusions parasites. Dans la figure (Figure 10-3) nous présentons le plan de diffraction [100]-[011] et la direction de nos mesures des modes transverses du Bragg (600), dans la direction [011].



**Figure 10-3 :** Spectre de diffraction perpendiculaire à la direction [0-11], les intensités des pics de Bragg sont pondérées par la cross section des rayons X. Présentation de la direction de mesures des phonons transverse du pic de Bragg (6,0,0).



## 2. Résultats sur la courbe de dispersion

Nous avons mesuré la distribution d'intensité « Mapping » des modes dans la direction [011], polarisés [100]. Ces résultats sont très intéressants car ils nous ont permis d'étudier la dispersion des modes dans leur globalité et de comparer les mesures aux calculs, voir Figure 10-4) avec les panels a) et b).

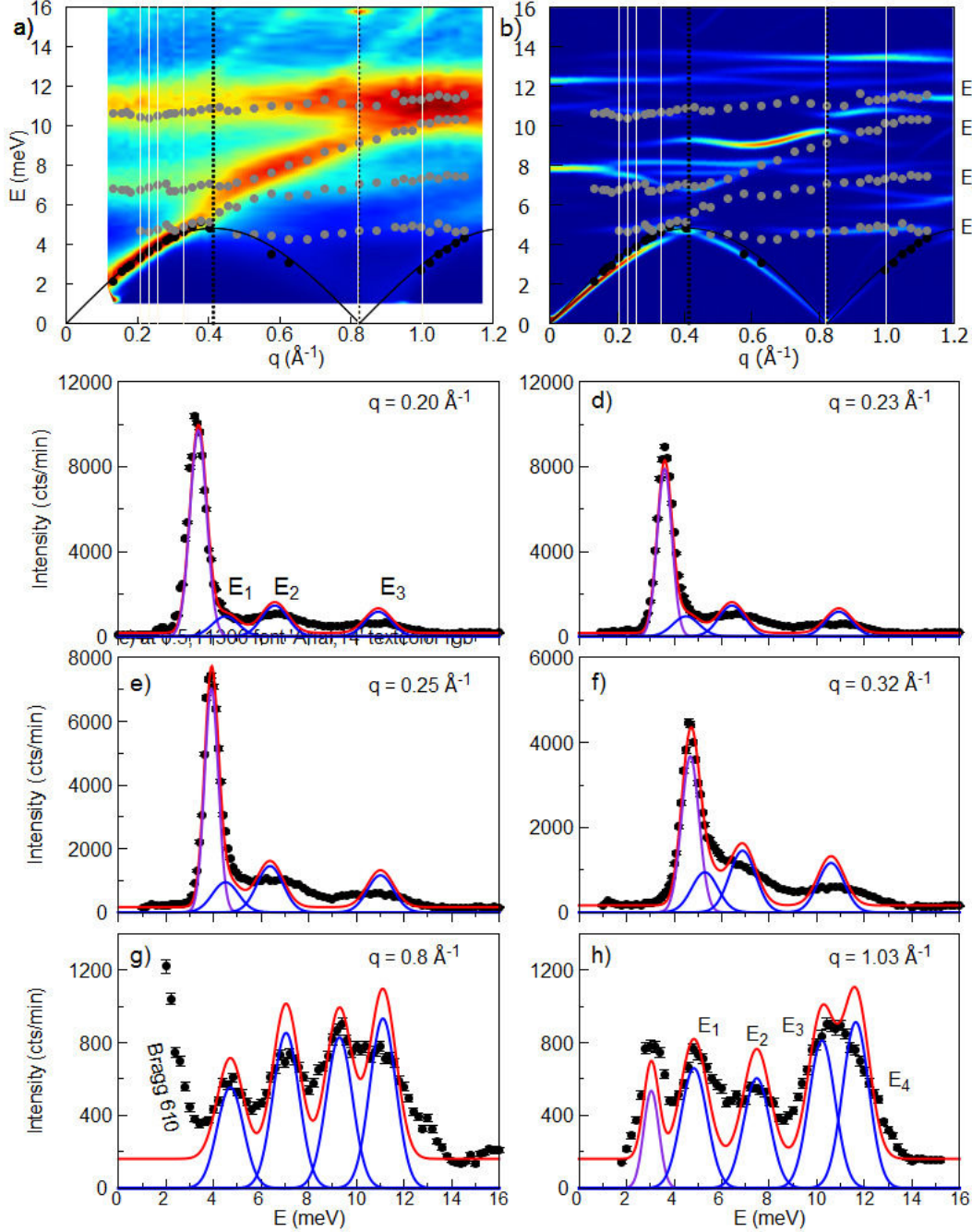


Figure 10-4 : Cartographie des modes de propagation des phonons dans la direction M [011]. Les points sont les mesures. a) La courbe en couleur représente les intensités des modes mesurées expérimentalement. b) La courbe correspond aux résultats de la simulation (VASP + PHONON). Les panels c) à h) sont des  $q$ -sections correspondant aux lignes (jaunes continues) dans les figures a) et b). Les lignes noires en pointillées sont les bords de zone de Brillouin dans la direction M ( $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ ). La description des couleurs est : le mode acoustique (violet), optique (bleu), calcul total (rouge).

Cette cartographie expérimentale sur la distribution de l'intensité des modes des phonons a été normalisée par rapport au moniteur. Cette cartographie issue des mesures expérimentales (Figure 10-4-a) a été comparée avec les résultats obtenus par la simulation numérique (dynamique de réseau dans l'approximation harmonique avec la DFT) dans la même direction (Figure 10-4-b). Ce calcul de  $S(\vec{Q}, \omega)$  découle de notre travail sur les simulations de la dynamique de réseau introduites dans la section II.

Pour comparer les mesures INS et les calculs LD, nous avons fait des corrections sur nos calculs. Un facteur 1.1 sur la gamme en énergie (meV) a été appliqué sur les calculs. Un facteur sur les intensités des modes a été également appliqué. Ces facteurs ont été conservés constants sur toutes les q-sections présentées (voir Figure 10-4) avec les panels c) à h).

Dans l'approximation harmonique, il n'est pas possible d'obtenir la largeur d'un mode. Donc pour comparer les calculs harmoniques avec les mesures INS, nous avons fait une convolution du spectre calculé par une fonction gaussienne. De nos mesures INS, nous remarquons dans la configuration standard que le profil du mode acoustique était limité par la résolution de l'instrument. Or la résolution d'un spectromètre TAS change en fonction de la pente de la dispersion du mode mesuré. Nous présentons dans la figure de droite l'évolution de la résolution expérimentale par rapport à la pente locale de la dispersion de la branche acoustique. Les lignes verticales montrent la pente locale de la branche acoustique dans le clathrate aux points  $q = 0.20, 0.23, 0.25, 0.32, 0.8$  et  $1.03 \text{ \AA}^{-1}$ , en référence à la figure (Figure 10-4). Pour les modes optiques, nous avons convolué avec une gaussienne dont la largeur correspond à la résolution expérimentale mesurée sur le vanadium, soit  $\text{FWHM} = 1.1 \text{ meV}$ .

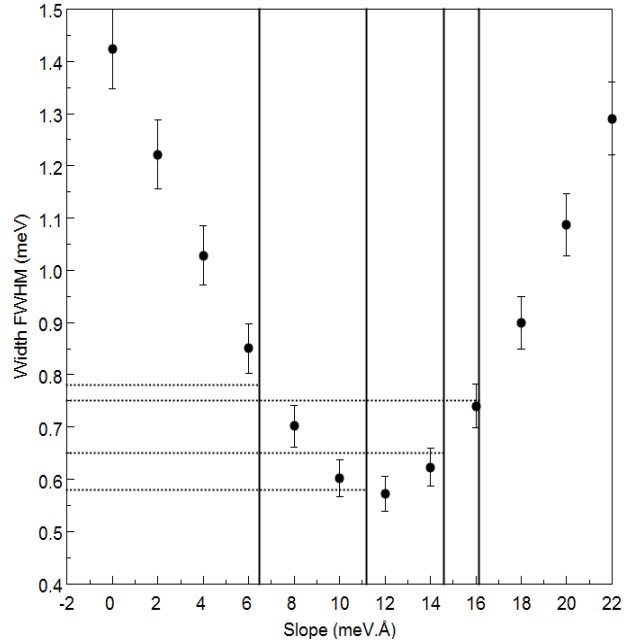


Figure 10-5 : Simulation de la résolution standard sur  $2T$  en fonction de la pente locale du mode acoustique, utilisée pour la comparaison dans la figure (10-4).

Dans les panels de la figure (10-4), nous observons les modes acoustiques et optiques mesurés. Et ils sont identifiés aux positions  $(q, E)$  comme dans les calculs. Les intensités des modes sont également bien reproduites dans nos calculs avec le facteur d'échelle. La cohérence entre les deux résultats valide la structure et les calculs harmoniques de dynamique de réseau combinée avec la DFT.

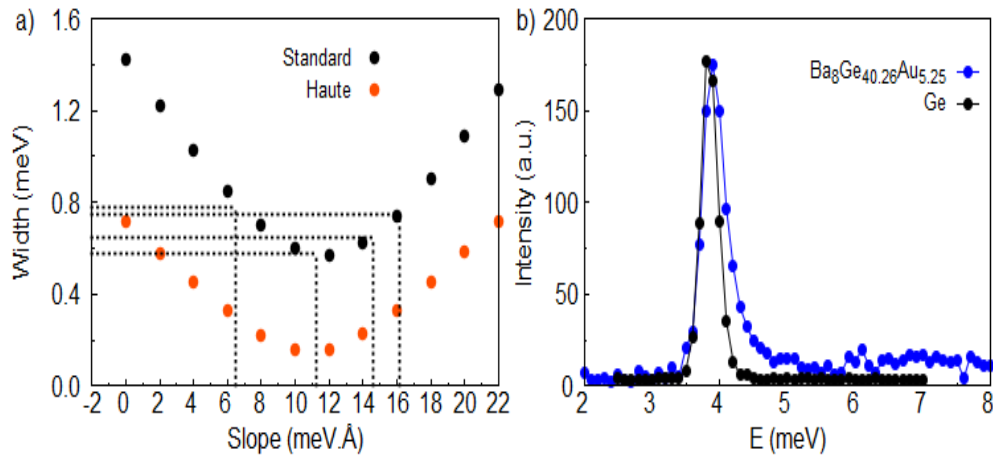
Les analyses des résultats pour les spectres INS et LD aux différentes positions en  $q$  ont montré différents modes de propagation. En violet, nous observons le mode acoustique transversal et en bleu les modes optiques. Ces modes optiques sont positionnés à des énergies de transfert de l'ordre de 4.5 meV, 6.46 meV et 10.5 meV. Ces modes montrent une contribution propagative moins prononcée que le mode acoustique. Pour l'acoustique (TA) une vitesse de propagation de  $17.95 \text{ meV/\AA}$ , soit  $2710 \text{ m/s}$  a été estimée de nos mesures. Pour la branche longitudinale (LA) seulement définie par le calcul, il y a une vitesse du son de  $29.72 \text{ meV/\AA}$ , soit  $4516 \text{ m/s}$ . Pour les optiques, les énergies et les intensités de ces modes évoluent peu en  $q$ . Cette remarque est cohérente avec la représentation plate des branches de dispersion associées à ces modes normaux que ce soit dans les mesures INS ou le calcul. Ensuite nos fits ont permis de révéler que le premier mode optique à 4.5 meV à une largeur de l'ordre de 1.1 meV, donc il est limité à la résolution instrumentale. Par contre pour les deux autres contributions à 6.5 meV et 10.5 meV, nous avons des largeurs des phonons de l'ordre de 2 meV. Cette largeur correspond à un mélange des modes et nous parlerons ainsi de bande optique.

#### IV. Traitement des données avec la résolution de l'instrument

Dans cette section, nous introduisons notre méthode de traitement des données TAS en prenant en compte la résolution de l'instrument, notre objectif étant de faire la convolution de la fonction de résolution de l'instrument avec un modèle de section efficace de diffusion inélastique des neutrons. Pour cette tâche nous avons utilisé le programme « afit » développé par Bernard Hennion au LLB. Ce programme permet de prendre en compte la configuration de l'instrument pour calculer l'ellipsoïde de résolution dans l'espace (4D). Le produit de cette fonction de résolution avec le modèle théorique (DHO) donne le profil du mode. Ensuite l'intensité de ce mode a été modulée par le facteur de Bose pour prendre en compte l'effet de température. Ce modèle de convolution (DHO et résolution) sera la fonction utilisée pour le fit des spectres mesurés. À partir du fit nous déduisons, les paramètres du modèle, qui sont le facteur de structure dynamique (DSF), la largeur et l'énergie des modes. Ce travail permet de comprendre la propagation des phonons acoustiques et optiques dans la direction mesurée. À partir de la largeur des phonons du mode, nous pouvons estimer le temps de vie des phonons dans le clathrate d'or.

La prise en compte de l'instrument sur les mesures et par conséquent sur les caractéristiques des phonons mesurés est d'une importance capitale dès lors que nous nous intéressons aux temps de vie des phonons sur les modes vibrationnels. Très souvent cette étape est négligée car elle nécessite un traitement très précis des données. Mais il s'agit d'une étape nécessaire pour conclure sur la dynamique de réseau dans un système.

Il y a des options dans les programmes « RESTRAX » et « afit » pour estimer la résolution instrumentale. Il est utile de calculer la résolution de l'instrument en fonction de la pente locale de la dispersion des modes. Dans nos études, la propagation de la branche acoustique transverse montre une vitesse de propagation qui commence dans le régime linéaire autour de  $17.95 \text{ meV}/\text{\AA}^{-1}$  et en bord de ZB, cette vitesse est nulle, car la branche est plate. Nous avons calculé l'évolution de la résolution de l'instrument en fonction de la pente de la dispersion de la branche acoustique. Dans la figure (10-6-a), nous présentons la résolution de l'instrument 2T sur la mesure du phonon acoustique suivant les deux configurations expérimentales.



*Figure 10-6 : a) Calcul de la résolution instrumentale, en configuration standard (noir) et haute résolution (orange). La configuration "HR" donne une meilleure résolution instrumentale pour tous les points  $q$ . b) Comparaison des spectres INS dans la configuration de haute résolution de 2T entre le clathrate ( $q= 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ) et le germanium ( $q= 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les points ont la même pente, donc la même résolution de l'instrument. L'élargissement dans le clathrate ne peut être que physique.*

Dans les deux configurations instrumentales la résolution de l'instrument est très bonne, il y a la présence d'un minimum pour une pente de  $10 \text{ meV}/\text{\AA}$ , car dans ce cas l'ellipsoïde de résolution est parfaitement focalisé avec la dispersion du mode. La résolution de l'instrument se dégrade pour les pentes autour de  $0 \text{ meV}/\text{\AA}$  et  $30 \text{ meV}/\text{\AA}$ . Dans la figure (10-6-b), nous représentons le profil de la mesure d'un phonon dans le Germanium lorsque la résolution de l'instrument est la meilleure, soit une pente de

10.35 meV.Å et aussi la mesure sur le clathrate d'or avec une même pente. Dans le cas de Ge, le phonon acoustique est limité par la résolution, car la largeur de ce phonon dans Ge est très faible, inférieur à 0.05 meV (temps de vie très grand), il s'agit de la résolution de l'instrument que nous avons mesuré. Le clathrate montre un profil plus large que Ge pour les mesures, donc liés à la physique (Figure 10-6-b). Dans la suite nous tenterons de savoir si l'élargissement est réel ou pas.

Les premiers spectres de diffusion des neutrons ont été mesurés très près du pic de Bragg (600), lequel est très intense (Figure 10-3). À bas  $q$ , il est nécessaire de prendre en compte la résolution 4D de l'instrument, car les contributions hors du plan de mesure sur la propagation des phonons sont fortes. Celles-ci sont dues à la divergence verticale du faisceau incident et de l'analyseur. Pour calculer la résolution à bas  $q$ , nous avons défini l'expression de la dispersion des modes avec les contributions quadratiques dans les trois directions  $q_x$ ,  $q_y$  et  $q_z$  (voir Equ. (10-1)).

$$R_{ac,q<0.3}(\omega, q) = A(\omega, q) \times q_x^2 + B(\omega, q) \times q_y^2 + C(\omega, q) \times q_z^2 \quad (10-1)$$

Dans le programme afit, la dispersion est décrite dans le repère du spectromètre, soit la direction de propagation des phonons de nos mesures [011], noté  $q_y$  dans l'expression (10-1), la seconde direction dans le plan de diffusion ( $q_x$ ) et la composante perpendiculaire au plan de diffusion ( $q_z$ ).

Dans l'expression (10-1), nous exprimons avec les constantes  $A(\omega, q)$ ,  $B(\omega, q)$  et  $C(\omega, q)$  le poids de chaque direction dans la résolution 4D. Ces constantes sont déduites de la pente de la droite dans le régime linéaire à bas  $q$  et passant par l'origine. Par exemple, suivant la direction  $q_y$ , nous avons fitté la branche de dispersion des modes transverses dans la direction [011]. Nous obtenons une vitesse du son égale à 17.95 meV/Å<sup>-1</sup>. Par conséquent le coefficient  $B(\omega, q)$  est égal au carré (17.95<sup>2</sup> = 322.20). Pour les coefficients  $A(\omega, q)$  et  $C(\omega, q)$ , nous avons utilisé les résultats de nos calculs et nous remarquons que les pentes dans le régime linéaire des phonons TA, sont équivalentes dans les autres directions. En plus il y a principalement une dépendance le long de  $q_z$ , car l'effet de la direction longitudinale  $q_x$  est faible, nous pouvons négliger ce terme en posant  $A(\omega, q) = 0$ . Par conséquent, nous posons que :  $B(\omega, q) = C(\omega, q)$ . Nous avons utilisé cette expression de la dispersion (voir Equ. (10-1)) pour fitter les spectres tels que  $q < 0.3$  Å<sup>-1</sup>.

Pour le mode acoustique à  $q > 0.3$  Å<sup>-1</sup>, nous avons utilisé l'expression de la dispersion qui dépend seulement de  $q_y$  (voir Equ. (10-2)). Car à  $q > 0.3$  Å<sup>-1</sup>, les contributions hors du plan de diffusion des phonons sont négligeables. Dans le chapitre (4), avec le modèle analytique, nous avons calculé la résolution et estimé la taille de l'ellipsoïde de résolution. Par rapport à  $q$ , nous avons une résolution plus petite que 0.1 Å<sup>-1</sup>. Donc en se plaçant à un  $q$  de 0.3 Å<sup>-1</sup> du Bragg (600), nous n'avons plus d'effet hors du plan qui serait lié au volume de l'ellipsoïde de résolution.

$$R_{ac,q>0.3}(\omega, q) = D(\omega, q) \times q_y - E(\omega, q) \times q_y^2 \quad (10-2)$$

L'expression de la dispersion des phonons dans la direction de propagation montre une courbure à partir de 3 meV. L'effet de courbure est observé près du bord de ZB. Il est pris en compte avec le paramètre  $E(\omega, q)$ . Le terme  $D(\omega, q)$  représente la pente locale de la dispersion au point  $q_y$ . Les paramètres  $D(\omega, q)$  et  $E(\omega, q)$  sont estimés par le fit de la dispersion de la branche TA.

Pour les modes optiques, nous remarquons que les branches de dispersion sont plates. Donc nous avons posé une pente nulle.

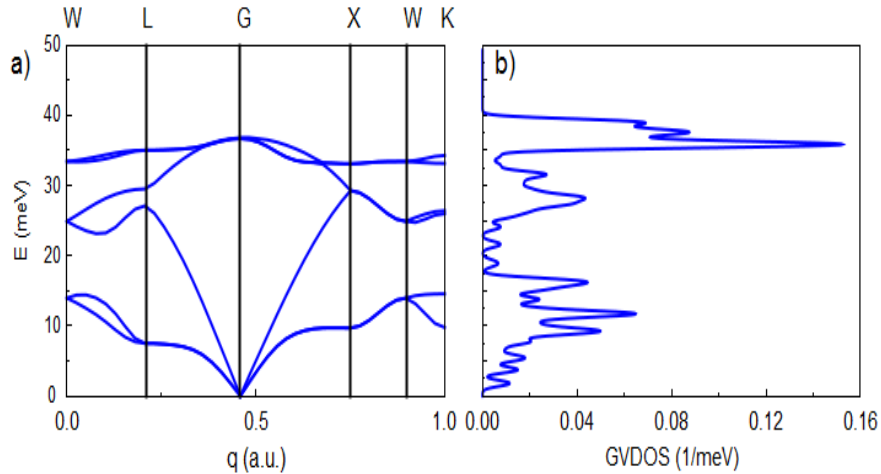
Nous rappelons que les phonons acoustiques mesurés ont montré un effet de résolution 4D notamment dans les mesures en haute résolution. Cette observation est bien visible pour les mesures à  $q < 0.3$  Å<sup>-1</sup>, en référence à l'étude de la résolution TAS dans le chapitre (4). En résumé nous avons choisi de suivre le traitement de nos mesures telles que pour les spectres mesurés à  $q < 0.3$  Å<sup>-1</sup>, l'expression de la dispersion du mode acoustique est décrite par l'équation (10-1). Par la suite à  $q \geq 0.3$  Å<sup>-1</sup>, l'expression de la dispersion du mode acoustique sera définie par l'équation (10-2). Il est important de noter qu'il n'y a pas de discontinuité à  $q = 0.3$  Å<sup>-1</sup> de la dispersion et de la dérivée entre les deux modèles définis par les équations (10-1) et (10-2). Enfin pour les modes optiques la dispersion est nulle.

## V. Propagation des modes dans le Germanium : expériences et calculs

En tout premier lieu nous présentons nos mesures sur le Germanium. Les courbes de dispersion et les largeurs des modes ont été mesurées avec précision par J. Kulda *et al.* (3) en TAS et spin echo. Le Germanium servira de test pour valider la procédure de fit prenant en compte la résolution de l'instrument. D'ailleurs le Germanium a une vitesse de propagation des phonons qui est proche de celle du clathrate dans le régime linéaire. Les phonons acoustiques dans Ge, ayant une largeur expérimentale nulle (3), ceci permet d'avoir un échantillon étalon pour calculer la résolution du spectromètre. Ainsi ces études sur le Germanium ont eu pour objectif de valider notre méthode d'analyse des mesures TAS. Ceci confirmera le traitement de nos données INS et les résultats sur le clathrate.

Le Germanium est un système simple avec 8 atomes dans la maille cubique. Les calculs de dynamique de réseau harmonique avec la DFT et puis avec la MD sont possibles. Le Germanium est un échantillon témoin pour nos études numériques dans nos investigations sur la dynamique de réseau dans le clathrate d'or. Les calculs de dynamique de réseau ont été faits avec le code CASTEP (4). Nous avons utilisé l'approximation LDA. Un maillage fin dans l'espace des  $k$  ( $4 \times 4 \times 4$ ) a permis une bonne optimisation de la structure à l'état fondamental électronique. Ci-dessous nous présentons nos résultats de dynamique de réseau dans l'approximation harmonique pour le Germanium.

Dans la GVDOS nous trouvons deux domaines avec une forte densité des états de vibration entre 5 meV et 15 meV puis 25 meV et 40 meV. Ces fortes densités correspondent aux maximums en énergie des modes TA et LA respectivement comme montré sur la figure (10-7). À ces énergies, les branches sont plates ce qui implique une forte contribution dans la densité des états de vibrations. Par la suite nous présentons la distribution en énergie de nos mesures INS sur Ge du mode TA (Figure 10-8) dans la direction  $[011]$ . La comparaison avec les calculs montre que la dispersion est bien reproduite dans nos calculs, avec ce plateau à 10 meV pour le mode acoustique.



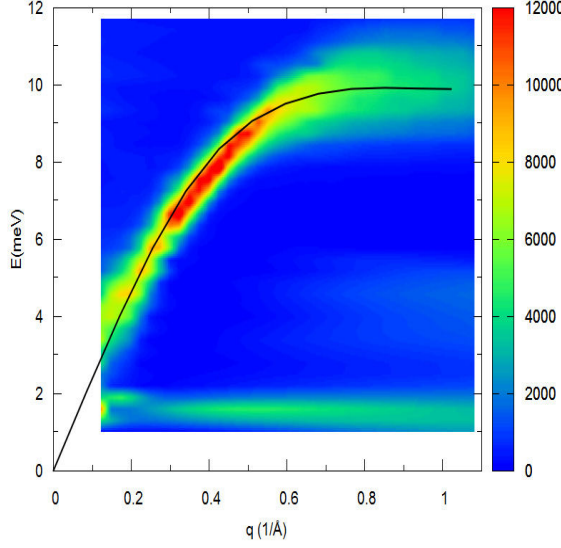
**Figure 10-7 :** Calcul dans l'approximation harmonique avec CASTEP pour le Germanium: a) la dispersion des phonons dans les directions de hautes symétries. b) la densité des états de phonons.

Dans la suite nous analysons la dispersion du mode TA avec nos mesures en utilisant la méthode que nous avons décrite dans la section précédente. L'expression de la dispersion de ce mode TA a été estimée à partir des fits des mesures (Figure 10-9). La dispersion de ce mode est décrite mathématiquement par l'équation suivante :

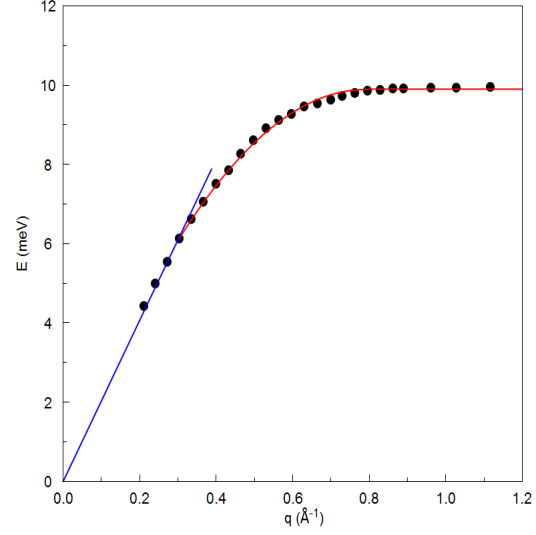
$$E(q) = 24.9 \times q - 15.909 \times q^2 \quad (10-3)$$

Nous calculons la résolution de l'instrument en fonction des paramètres du spectromètre et de la dispersion de la branche des phonons (voir Equ. 10-3). Dans notre analyse, nous ferons la convolution du modèle (DHO) avec la résolution de l'instrument pour obtenir un spectre de base pour fitter les données. L'effet de la dispersion est pris en compte dans la résolution de l'instrument.





**Figure 10-8 :** Courbe (INS) en couleur de la dispersion du mode TA dans la direction [011] à 300 K, La courbe noire est le calcul du mode TA.



**Figure 10-9 :** Dispersion du mode TA, les mesures (points) et le modèle (ligne). Le fit dans le régime linéaire (bleu) et la courbure (rouge).

L'analyse de nos résultats sur Ge montre que le facteur de structure dynamique (DSF) du mode TA diminue avec  $q$  croissant. Cette décroissance de la DSF est en partie observée lorsqu'il y a la courbure dans la branche de dispersion. Pour Ge nous n'avons pas réussi à extraire une largeur du mode TA. Donc nous n'avons pas observé un élargissement de ce mode TA en  $q$  et  $E$ . Notre estimation de la largeur du mode TA est inférieure à 0.06 meV, donc à la limite basse de la haute résolution accessible sur 2T qui est de 0.066 meV = 0.2/3 (la valeur 0.2 meV est référencée par la figure (10-6-a)). Ainsi nous n'avons pas observé d'élargissement même dans la partie avec une parfaite focalisation donnant une résolution sur la mesure de 0.2 meV. Les résultats des mesures et les fits pour les mesures sur Ge sont présentés dans l'annexe (10-2).

## VI. Discussion sur la propagation des modes dans le clathrate

À présent, nous nous intéressons à l'analyse des résultats expérimentaux sur le clathrate d'or, en reprenant la même démarche. Les mesures en résolution standard sur 2T nous ont permis de définir la dispersion des modes et notamment sur le mode acoustique dont la dispersion est décrite par l'équation (10-4). Cette équation sera introduite dans le programme afit pour estimer la résolution expérimentale.

$$E(q) = 17.95 \times q - 14.03 \times q^2 \quad (10-4)$$

### 1. Le couplage des modes, mesure en résolution standard

Le traitement des données expérimentales, nous a permis de comprendre la dynamique de réseau dans la phase complexe  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$ . Nous observons un couplage de la branche acoustique avec les modes optiques dans cette direction [011]. Tous les résultats sont présentés dans l'annexe (10-3).

- i. Le premier transfert se situe entre le mode acoustique et le premier mode optique à basse énergie,  $E_1$ , (autour de 4.5 meV). Le transfert est observé sur les spectres, voir la figure (10-10) avec les panels a), b) et c). Il y a clairement un transfert d'intensité de l'acoustique sur l'optique comme montré sur la courbe de la DSF des modes (Figure 10-11). Ce couplage des modes (TA –  $E_1$ ) se produit en bord de ZB. L'évolution de la norme du mode acoustique montre une certaine constance à faible  $q$  (Figure 10-11). Puis la diminution de la DSF du mode acoustique est reportée sur la DSF du mode  $E_1$ . L'anti-crossing est localisé en énergie et en moment. Le caractère acoustique est conservé sur le mode qui continue de se propager en énergie.

- ii. Nous observons un second anti-crossing du mode propagatif avec le mode optique  $E_2$  autour de 6.5 meV, voir la figure (10-10) avec les panels d), e) et f). Ce mode propagatif semble être aussi couplé avec un mode  $E_3$ . Il y a un transfert d'intensité entre les modes  $E_2$  et  $E_3$ . Les DSF des modes  $E_2$  et  $E_3$  sont constantes alors que pour le mode  $E_1$  la DSF est fortement réduite après le couplage.
- iii. La dynamique entre les modes  $E_2$ - $E_3$  et  $E_4$  commence à 7 meV. Ces modes se propagent sur une grande plage en énergie et en moment. Ce mode  $E_3$  est proche du mode optique à haute énergie, noté  $E_4$  (autour de 11.2 meV). Il y a un gap entre ces deux modes  $E_3$  et  $E_4$ . Nous n'observons pas de transfert d'intensité fort du mode  $E_3$  sur  $E_4$ , voir les panels x à A dans l'annexe (10-3). Par contre la branche de dispersion du mode  $E_3$  s'aplatit lorsqu'il est proche du mode  $E_4$ . Le caractère propagatif du mode  $E_3$  n'est pas reporté sur le mode  $E_4$ .

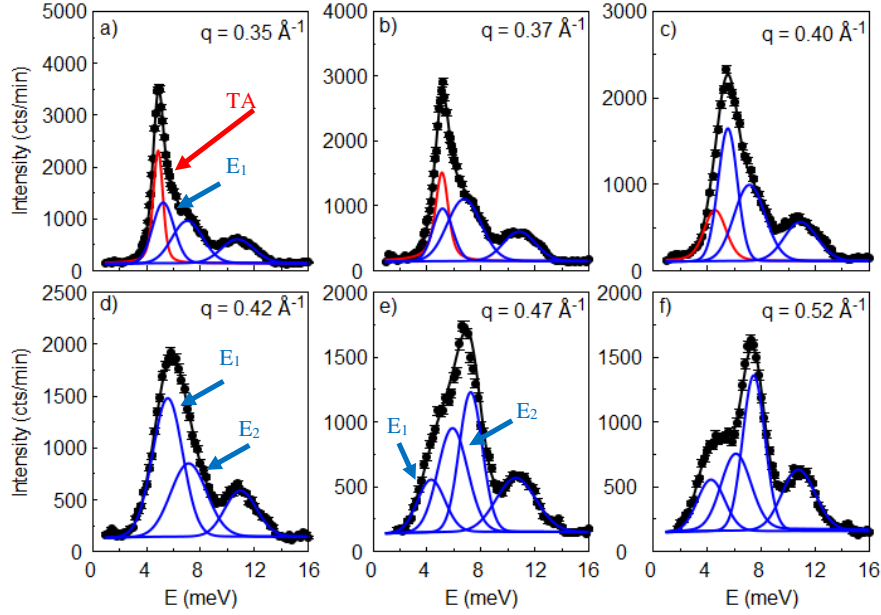


Figure 10-10 : Les panels a-b-c), le couplage en bord de zone du mode acoustique avec le 1<sup>er</sup> mode optique à 4.5 meV, puis sur les panels d-e-f) le couplage des deux modes optiques de basse énergie. Ces couplages s'accordent avec les anti-crossing observés dans la courbe de dispersion.

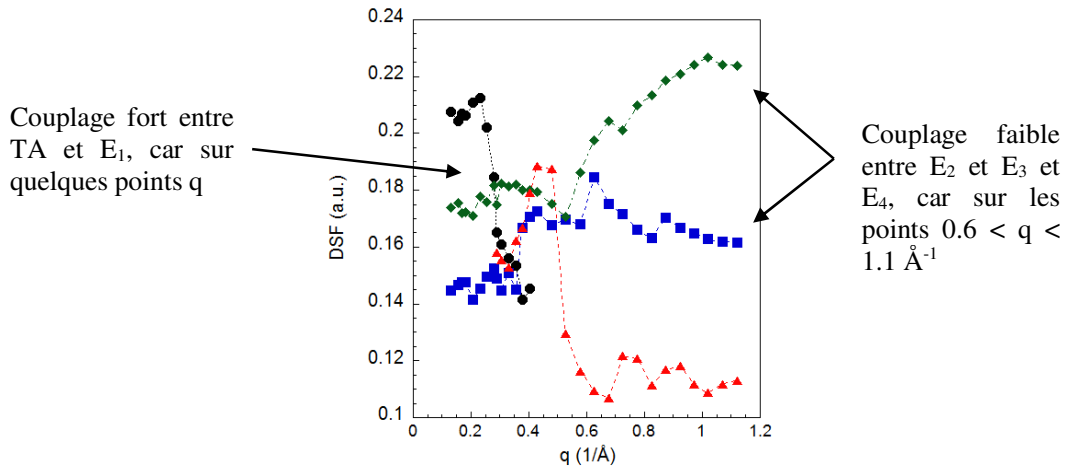


Figure 10-11 : Le facteur de structure dynamique (DSF) de tous les modes : Avec les transferts tels que : Acoustique (noir)  $\rightarrow$   $E_1$  (rouge),  $E_1 \rightarrow E_2 - E_3$  (bleu),  $E_2 - E_3 \rightarrow E_4$  (vert). Le transfert de la DSF du mode TA sur l'optique est observé car les modes sont couplés.

## 2. Étude des largeurs des modes, mesures en haute résolution

Le second objectif de nos investigations expérimentales sur le clathrate d'or concerne l'étude du temps de vie des modes. Nous nous sommes intéressés aussi à l'évolution de la largeur des phonons notamment sur le mode acoustique et le premier mode optique suivant cette direction. Dans les mesures en haute résolution sur 2T, ces deux modes ont une largeur définie par la résolution du spectromètre. Les modes à partir de 6.5 meV, sont très larges et correspondent à des mélanges de modes. Pour le phonon acoustique, nous remarquons en  $q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  que la largeur de ce phonon est très faible et inférieur à 0.06 meV *i.e.* à la limite de la résolution sur 2T. Ensuite la largeur de l'acoustique est plus grande que 0.066 meV (Figure 10-12-a). L'élargissement du phonon acoustique est attribué au couplage de ce mode propagatif avec le mode optique à basse énergie. Ainsi, l'effet du couplage entre le mode acoustique et le mode optique est aussi révélé dans nos mesures par un élargissement physique de l'ordre de 0.066 meV. Ainsi nous estimons que le temps de vie des phonons du mode acoustique dans la zone de couplage est réduit à quelques dizaines de picosecondes (Figure 10-12-b), alors que dans la partie linéaire de la dispersion nous avons une largeur des phonons acoustiques inférieurs à 0.06 meV, soit un temps de vie supérieur à 15 picosecondes.

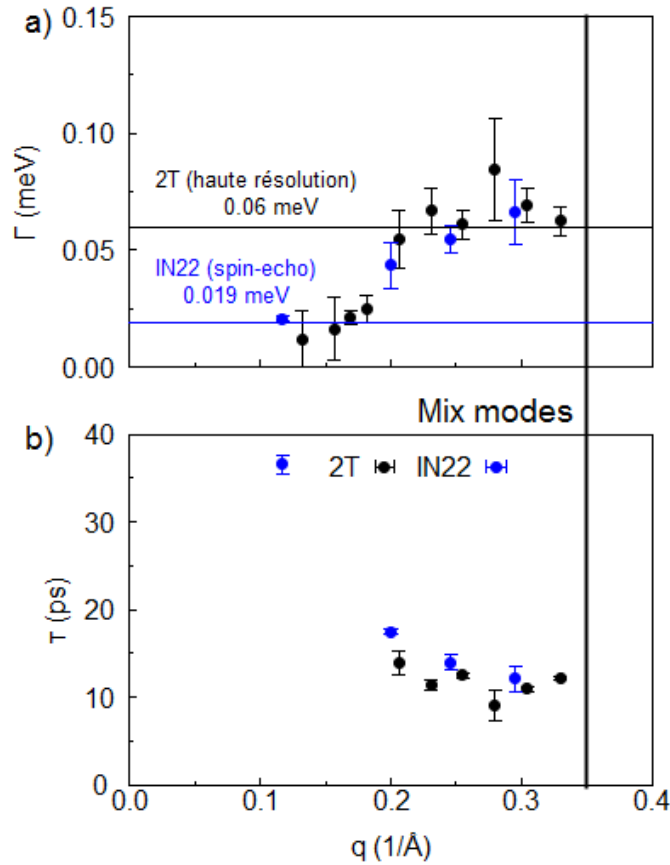


Figure 10-12 : Les résultats de  $\Gamma$  et  $\tau$  sur le mode acoustique (TA) en  $q$  à partir des mesures sur 2T (TAS) et IN22 (spin-echo) a) la largeur  $\Gamma$  (FWHM) et b) le temps de vie noté  $\tau$ . Nous donnons les limites inférieures sur 2T et IN22-SE pour estimer la largeur du mode TA, dont les données sont présentées dans les annexes (10-4) et (10-6).

En conclusion, notre étude révèle des effets très intéressants et importants pour comprendre la propagation des phonons. Ainsi nous pensons mettre au jour des mécanismes responsables de la faible conductivité thermique que nous avons observé expérimentalement dans le clathrate d'or. Il s'agit des points suivants :

- i. Le couplage localisé en moment et énergie de la branche acoustique avec les modes optiques de faible dispersion.



- ii. L'élargissement du mode acoustique, donc la réduction du temps de vie des phonons acoustiques, avec un temps de vie de quelques dizaines de picosecondes (0.066 meV).
- iii. Les modes optiques ont une largeur supérieure à 1 meV (temps de vie  $< 20$  ps). Le mode  $E_1$  a une largeur de 0.3 meV  $\sim \tau = 4.38$  ps. Les modes optiques ne propagent pas la chaleur, car il n'y a pas de dispersion de ces modes.

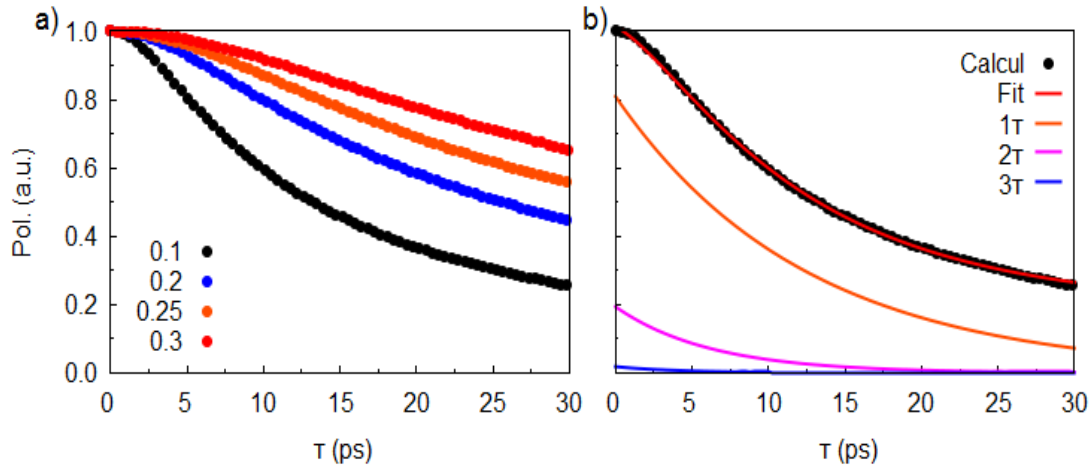
## VII. Les mesures en spin-echo

Les mesures sur TAS nous ont permis de comprendre en grande partie, la propagation des phonons dans le clathrate d'or. Mais pour la largeur/temps de vie des phonons nous étions dans les limites de résolution en énergie (0.06 meV) (Figure 10-12). Ainsi pour compléter nos observations TAS nous avons étudié les phonons en spin-echo sur le spectromètre IN22 avec l'option ZETA. L'objectif de nos mesures spin-echo ont porté sur l'estimation des temps de vie des phonons acoustiques transverses à partir du Bragg (600). Il s'agit des mêmes points de mesure que sur 2T.

### 1. La résolution en spin-echo

La technique spin-echo permet de mesurer la polarisation d'un mode en fonction du temps de Fourier. Comme pour le traitement TAS, il est important de comprendre la contribution des éléments de l'instrument, de la mosaïcité de l'échantillon et de la dispersion des phonons sur le profil de la polarisation. D'ailleurs la polarisation de résolution est différente pour chaque point  $q$  mesuré (Figure 10-13-a), car elle dépend de la dispersion du mode avec la pente locale et de l'énergie du phonon. Pour calculer la polarisation de résolution nous avons utilisé le programme SErescal. Dans ce programme, nous prenons en compte la dispersion du mode par le calcul des composantes de la matrice  $H$ , voir l'équation (4-50) du chapitre (4). Les composantes de cette matrice font intervenir les dérivés d'ordre 2 de la fonction de dispersion. Nous présentons en annexe (10-5) le développement des équations pour estimer les composantes de cette matrice pour la dispersion du mode acoustique TA dans le clathrate d'or. Puis nous avons introduit les calculs des composantes de la matrice  $H$  dans SErescal.

Dans la figure (10-13-b), nous avons traité la polarisation de résolution pour le point  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Le fit de cette polarisation nous permet de définir un ordre de grandeur sur  $\tau$  que nous pouvons mesurer en spin-echo. Nous avons choisi le point  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , car nous voyons dans la figure (10-13-a) que la contribution instrumentale sur la dépolarisation est plus importante en ce point  $q$ , car la polarisation chute plus pour le point  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure 10-13 :** Polarisation instrumentale calculée avec SErescal. a) pour les 4 points  $q$  de nos mesures des phonons TA polarisés [100]. Si  $q$  augmente, la résolution est meilleur car la pente est plus faible. b) Calcul de la polarisation instrumentale pour le point  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  et le fit, puis les 3 contributions présentées dans l'équation (10-5). Nous voyons que le fit de la polarisation avec le terme d'ordre est suffisant pour obtenir le temps de vie d'un mode de phonons.

Pour le fit de la polarisation présenté dans la figure (10-13-b), nous avons appliqué comme équation de base une somme de fonctions exponentielles (voir Equ. (10-5)). À partir des termes supérieurs à  $(3\tau)$ , les coefficients sont très faibles par rapport aux trois premiers, donc nous pouvons les négliger.

$$\text{Pol}(\tau) = A \times \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + B \times \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_2}\right) + C \times \exp\left(-\frac{3\tau}{\tau_3}\right) \quad (10-5)$$

Le fit de la polarisation instrumentale avec l'équation (10-5) est donné dans la figure (10-13-b) avec les trois contributions des exponentielles de cette équation. De notre fit nous estimons que les éléments de l'instrument, la mosaïcité de l'échantillon ( $1'$ ) et la dispersion du mode pour 2 meV induit une décroissance de la polarisation avec un  $\tau = 34.64$  ps, soit une largeur  $\Gamma = 19$   $\mu\text{eV}$ . En conclusion nous pouvons observer directement sur nos données brutes, un mode amorti dont le temps de vie est inférieur à 34.64 ps et en prenant en considération le calcul de la polarisation instrumentale, nous pouvons extraire de nos données des largeurs des modes  $(1/3) \times 19 = 6-7$   $\mu\text{eV}$ , soit équivalent à des temps de vie de 20.8 ps. Dans la figure (10-12) nous avons présenté les limites de résolutions sur la largeur des modes pour 2T (0.06 meV) et IN22-SE (0.019 meV) ce qui nous indique que les mesures spin-echo permettent d'améliorer nos estimations sur les largeurs pour les modes acoustiques notamment à  $q$  faible.

## 2. Estimation du temps de vie avec les mesures spin-echo

À présent nous sommes capables de calculer la polarisation de résolution. Nous pouvons traiter nos données de spin-echo.

Depuis une mesure spin-echo, nous avons accès à la polarisation d'un mode en fonction du temps de Fourier avant et après la diffusion inélastique par l'échantillon. Cette polarisation est une fonction périodique sinusoïdale comme nous l'avons introduite dans l'équation (4-54) du chapitre (4). L'équation (4-54) sera la fonction de base du fit de l'intensité du signal mesurée. Dans le fit nous veillons à fixer le bruit de fond et la période. Le bruit de fond a été déterminé par la mesure du phonon en énergie étudié au point  $q$ . La période est définie par rapport au temps spin-echo de la mesure. Par conséquent le fit de l'intensité mesurée nous permet de définir la polarisation ( $P_f$ ) qui correspond à l'amplitude du signal pondéré par l'intensité  $I_0$ . Nous appliquons cette méthode pour chaque point  $\tau$ .

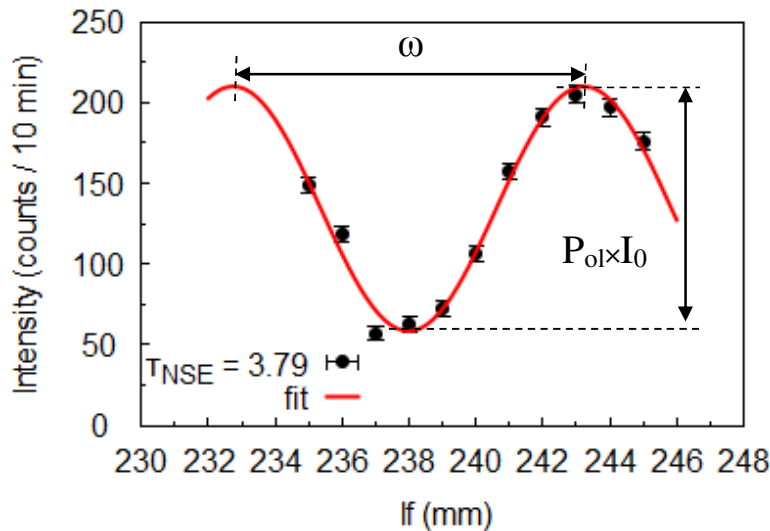


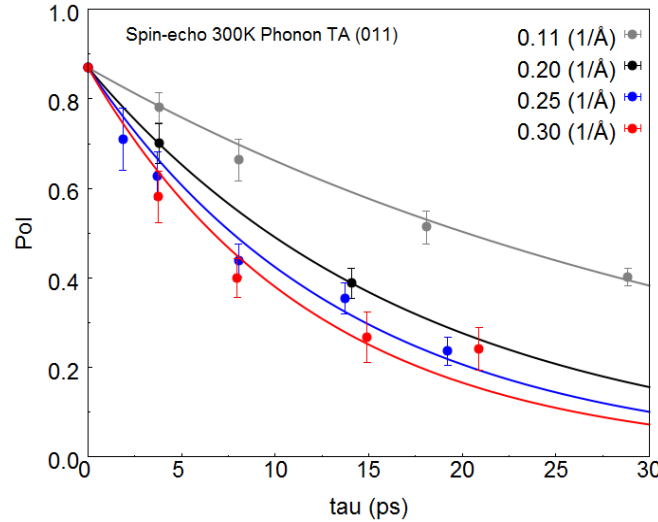
Figure 10-14 : Mesure spin-echo pour un temps de Fourier de 3.79 ps, L'intensité est modulée en fonction de l'écart de la valeur du champ magnétique par rapport à l'écho théorique. Ensuite le signal est fitté à l'aide de l'équation (4-54) du chapitre (4) pour pouvoir déterminer la polarisation du mode pour un  $\tau$  donné. Ici les paramètres sont : une période  $\omega = 10.479$  rad, un bruit de fond de 13.66 cts/10 min et une intensité  $I_0 = 241.1229$  cts/10 min. Le fit nous permet d'estimer une polarisation du signal de 0.62 (a.u.). Ce paramètre sera calculé pour chaque temps de Fourier mesuré.

De notre analyse des mesures d'intensité à un point  $q$  et sur une série de points  $\tau$  donnés, nous pouvons définir l'évolution de la polarisation du mode en fonction de  $\tau$ . Dans nos investigations, nous avons fait ces mesures pour 8 temps de Fourier différents pour chaque point  $q$ . Par la suite les données présentées ont été traitées en tenant compte de la résolution de l'instrument. Nos premiers résultats des mesures spin-echo indique une diminution du temps de vie du mode TA lorsque celui-ci se propage en  $q$  dans la direction [011].

$q$ (1/Å)	0.11	0.20	0.25	0.30
$\tau$ (ps)	36.563	17.463	13.923	12.077
$\Gamma$ (meV)	0.0207	0.0434	0.0545	0.0662

*Tableau 10-1 : Les résultats des fits de la polarisation en fonction de  $\tau$  présentés dans la figure (10-15) à 300 K. Les résultats montrent que le temps de vie des phonons diminue lorsque  $q$  augmente.*

Dans le tableau, les résultats ont été obtenus par le fit la courbe de  $Pol(\tau)$  à chaque point  $q$ . Dans la figure (10-15) nous présentons les données et les fits. Cette figure montre très bien la diminution de la polarisation et l'amortissement du mode en fonction de  $\tau$ , lorsque  $q$  augmente. Il s'agit du mode TA qui se propage dans la direction [011].



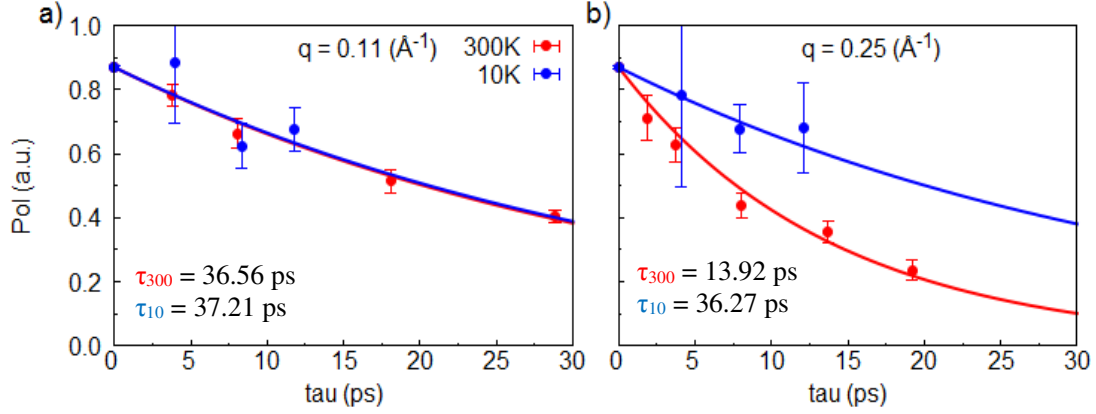
*Figure 10-15 : Comparaison de la polarisation du mode TA pour 4 point  $q$  à 300 K, les points sont les données et les lignes sont les fits avec une exponentielle décroissante, en référence à l'équation (4-49) du chapitre (4) et les résultats des fits sont présentés dans l'annexe (10-6). Nous voyons clairement que le temps de vie du mode diminue lorsque  $q$  augmente en accord avec un mode amorti dans le temps.*

Dans une seconde étape, nous avons étudié l'évolution de la courbe  $Pol(\tau)$  en température, à 10 K et 300 K. Nous avons choisi de mesurer deux points  $q$ , dont le premier  $q = 0.11 \text{ Å}^{-1}$  est dans le régime linéaire de la dispersion, et le second à  $q = 0.25 \text{ Å}^{-1}$  plus près de BZB. Nos résultats montrent deux comportements différents en température pour ces points  $q$ . Dans le régime linéaire, le temps de vie des phonons acoustiques ne change pas avec la température (Figure 10-16-a).

Par contre notre étude en température sur le second point à  $q = 0.25 \text{ Å}^{-1}$  révèle une diminution du temps de vie lorsque la température augmente. En plus nous n'observons pas de changement de  $\tau$ , pour les deux points  $q$  à 10 K. Les deux valeurs de  $\tau$  sont proches soit à  $q = 0.11 \text{ Å}^{-1}$  de 37.21 ps et à  $q = 0.25 \text{ Å}^{-1}$  ; 36.27 ps.

En conclusion, nos investigations sur les phonons TA avec IN22 en spin-echo nous permettent d'estimer clairement un temps de vie pour le mode TA, avec une meilleure précision que sur 2T en haute

résolution. Nous observons une réduction du temps de vie du mode acoustique lorsque celui-ci est près du bord de ZB donc lorsque qu'il y a un couplage du mode acoustique et optique de basse énergie. Cet effet est confirmé par les mesures en température, car à 10 K, le mode optique de basse énergie n'est pas peuplé par des phonons (4.5 meV  $\sim$  52 K). En conséquence le couplage de ces deux modes n'est pas observé et en définitive le temps de vie du mode TA n'est pas réduit.



*Figure 10-16 : Mesure de la polarisation à 300 K et 10 K du mode TA pour  $q = 0.11 \text{ Å}^{-1}$  dans le régime linéaire et  $q = 0.25 \text{ Å}^{-1}$  dans le domaine de couplage. Nous ne voyons pas d'effet de la température à  $q = 0.11 \text{ Å}^{-1}$ , mais le temps de vie du phonon diminue avec la température, pour le point  $q = 0.25 \text{ Å}^{-1}$ .*

Pour terminer, nous avons estimé que pour le mode TA à  $q = 0.25 \text{ Å}^{-1}$ , le temps de vie évolue de 36.27 ps à 13.92 ps de 10 K à 300 K. Nous avons un facteur  $2.6 = 36.27/13.92$ , ce qui ne correspond pas au rapport des températures  $300/10 = 30$ . Donc nous pensons que la réduction du temps de vie dans cette direction n'est pas liée à des processus de diffusion à 3 phonons, mais probablement à un effet du désordre. Le mécanisme réel sera développé plus loin dans le chapitre avec les calculs de dynamique de réseau sur les deux modèles numériques.

### VIII. Étude de la polarisation des modes optiques

Précédemment nous avons étudié la propagation des modes dans une unique direction et nous nous sommes particulièrement intéressés au temps de vie du mode acoustique lequel est réduit à cause du couplage entre le mode acoustique et les premiers modes optiques. Donc les modes optiques à basse énergie sont importants dans la dynamique de réseau. Dans cette section nous présentons notre étude sur la polarisation de ces modes optiques.

Cette étude nous permet de donner une tendance sur l'intensité de ces modes de vibrations en moment et par déduction sur le mouvement des atomes associés à ces modes. Nous rappelons que dans cette structure il y a des atomes lourds Ba placés aux centres des cages. Ces atomes interagissent avec les atomes Au et peu avec Ge des cages.

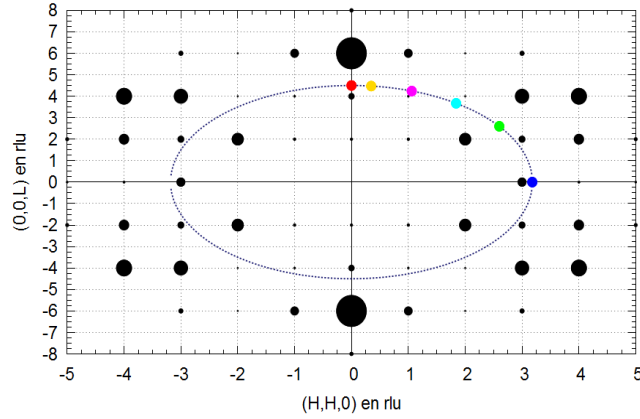
Nous pensons que les modes optiques de basse énergie correspondent aux vibrations des atomes de Ba et Au (Figure 10-1). Ces modes optiques de basse énergie sont dits « locaux », et ils sont caractéristiques des structures proposant une disposition en cage.

Pour étudier la polarisation des modes de vibrations dans le plan de diffusion [100]-[011], nous nous sommes placés dans une zone loin des pics de Bragg. Ainsi nous avons de meilleures conditions pour observer les modes optiques à basse énergie. Dans la suite nous ferons des mesures en conservant  $|\vec{Q}|$  constant à  $2.62 \text{ Å}^{-1}$ .

$$|\vec{Q}| = |(4.5, 0, 0)| = 2.62 \text{ Å}^{-1} \quad (10-6)$$

Suivant cette condition, nous évaluons le paramètre  $\theta$  du spectromètre. Cet angle  $\theta$  correspond à l'orientation entre  $k_i$  et  $k_f$ . L'axe de rotation pour modifier l'angle  $\theta$  est perpendiculaire au plan de

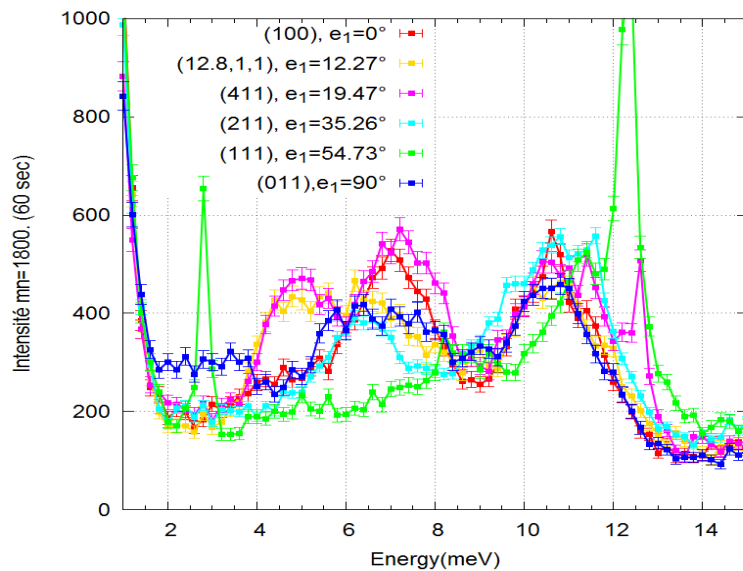
diffusion  $[100]$ - $[011]$ . Puis nous faisons des scans en  $\theta$  à la position  $|\vec{Q}|$  constante (Figure 10-17). Dans la figure ci-dessous nous représentons le chemin suivi dans le plan de diffusion  $[0,0,L]$ - $[H,H,0]$  lors de nos scans en  $\theta$  par une ellipse. Cette ellipse est le chemin idéal pour mesurer à  $\vec{Q}$  constant les modes optiques et étudier les effets de polarisation. Sur cette figure nous voyons que nos mesures évitent au maximum les autres branches de dispersion issues des pics de Bragg.



**Figure 10-17 :** Parcours de nos mesures avec l'ellipsoïde dans le plan de diffusion  $[H,H,0]$ - $[0,0,L]$  à  $|\vec{Q}| = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$ . Les points colorés représentent les mesures suivant des directions cristallographiques différentes  $[011]$ ,  $[111]$ ,  $[211]$ ,  $[411]$  et  $[100]$ .

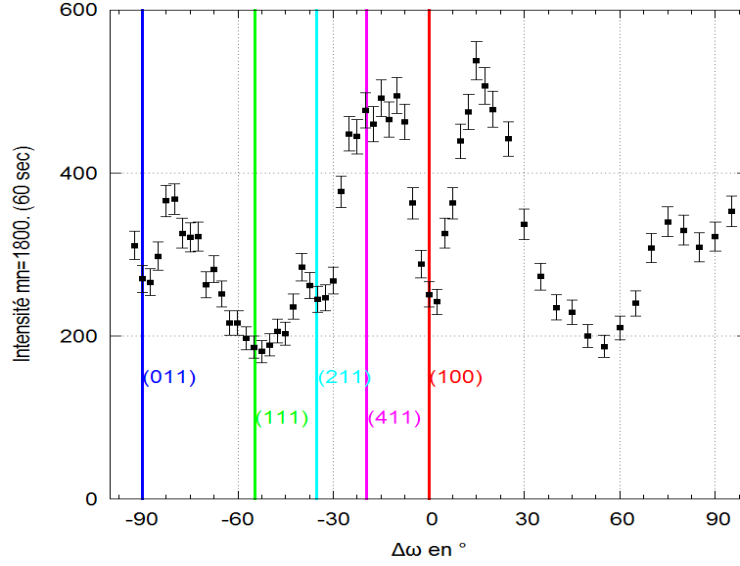
De notre scan en  $\theta$ , nous avons sélectionné les conditions relatives sur des directions cristallographiques pour faire des scans en énergie de 1 meV à 15 meV (Figure 10-18). Ainsi nous mesurons les intensités des modes optiques en fonction de chaque direction de polarisation. Dans la figure (10-18), nous voyons que l'intensité de la bande optique autour de 10.5 meV est constante suivant chaque direction de mesure ou angle  $2\theta$ . Pour les deux autres excitations  $E_2$  et surtout  $E_1$ , ce n'est pas le cas. L'intensité change fortement. Parfois le mode n'est pas présent comme suivant les directions  $[111]$  et  $[011]$  pour le mode  $E_1$ .

Nous pensons que ces modes optiques de basse énergie comme  $E_1$  sont liés à une dynamique des atomes particulière dans le réseau et anisotrope. En conséquence le couplage entre ce mode  $E_1$  et les branches acoustiques ne serait pas équivalent suivant la direction de propagation des phonons.

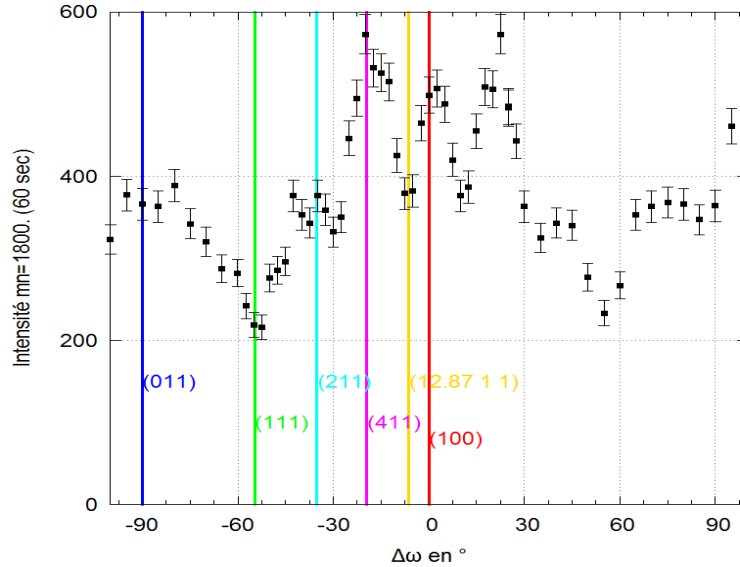


**Figure 10-18 :** Évolution de l'intensité des modes de phonons en fonction de la direction et de l'angle  $e_1 \sim \theta$ . Les intensités des modes de vibrations à basse énergie sont dépendantes des directions de mesures.

En complément nous avons procédé à des scans sur  $\theta$  pour certaines valeurs en énergie. L'objectif étant de révéler l'importance de l'effet de la polarisation sur les deux modes optiques  $E_1$  et  $E_2$ . Dans les deux figures qui suivent nous avons tracé l'intensité mesurée en conservant une énergie constante relative au mode et en scans sur  $\theta$  pour les modes  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement.



**Figure 10-19 :** Représentation de l'intensité du mode  $E_1$  à  $|\vec{Q}| = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$  et  $E = 4.5 \text{ meV}$  pour tous les  $5^\circ$  dans la gamme  $-90^\circ < \theta < +90^\circ$ . Nous avons placé des directions de polarisation des modes.



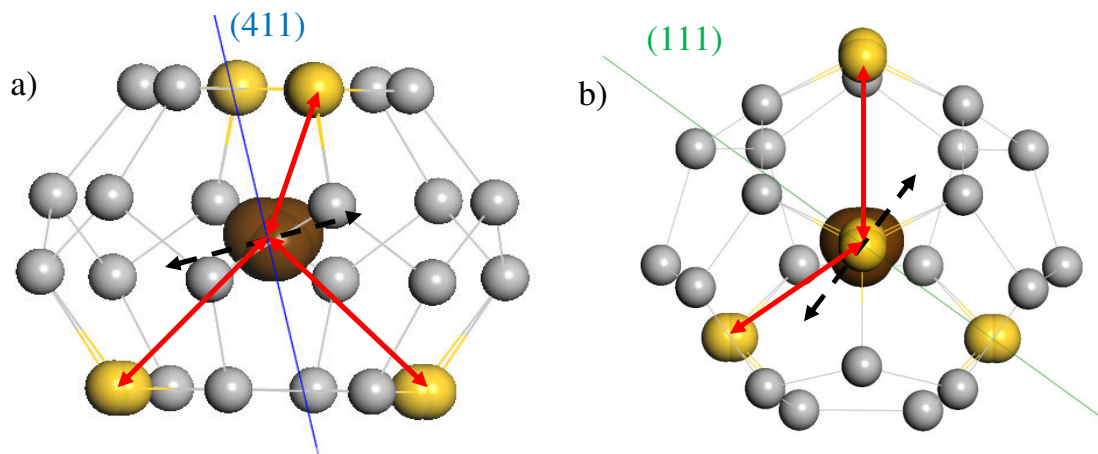
**Figure 10-20 :** Représentation de l'intensité du mode  $E_2$  à  $|\vec{Q}| = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$  et  $E = 6.5 \text{ meV}$  pour tous les  $5^\circ$  dans la gamme  $-90^\circ < \theta < +90^\circ$ . Nous avons placé des directions de polarisation des modes.

Les figures (10-19) et (10-20) montrent que les intensités des modes optiques dépendent fortement de la polarisation. Ainsi nous observons que le mode  $E_1$  est visible surtout avec une polarisation dans la direction  $[411]$ , comme pour le mode  $E_2$ . Ensuite nous remarquons une différence entre les deux figures concernant les intensités suivant les directions cristallographiques  $[100]$  et  $[011]$ . L'intensité du mode  $E_1$  présente un minimum, tandis que pour le mode  $E_2$ , il y a un maximum, dans les figures (10-19) et à (10-20). De l'analyse de toutes ces informations, nous comprenons qu'il y a des



directions privilégiées sur la polarisation où ces modes optiques sont visibles. Dans ce cas, ils participent à la dynamique de réseau et ils influencent la dispersion des branches acoustiques.

Les calculs ont montré que les modes optiques de basse énergie concernent les vibrations des atomes Ba et Au (Figure 10-1). Nos calculs montrent que l'atome  $Ba_1$  sur le site (2a) dans la petite cage présente des mouvements de vibrations isotropes. En plus nous pensons que l'anisotropie observée sur les mesures révèle la dynamique des atomes  $Ba_2$  sur les sites (6d). Ils sont en interaction avec les atomes Au dans la grande cage. Pour étayer notre explication sur les mesures de polarisation des modes et les déplacements atomiques, nous présentons les plans (411) et (111) dans la grande cage.



*Figure 10-21 : La grande cage dans le clathrate d'or avec Ge (gris), Au (jaune) et Ba (marron). a) Le plan perpendiculaire à la direction [411] et b) le plan perpendiculaire à la direction [111]. Les flèches noires montrent les directions de vibration de l'atome Ba. Les flèches rouges montrent les interactions Ba-Au qui impactent le mouvement de l'atome Ba.*

Le mode  $E_1$  est le plus intéressant car celui-ci est fortement couplé avec le mode acoustique. Il montre une seule direction avec une forte intensité, il s'agit de la polarisation [411]. Comme les phonons optiques de basses énergies correspondent aux vibrations des atomes Au et Ba. Ils sont surtout liés à la grande cage, nous avons représenté dans la figure (10-21-a) le plan cristallographique (411). Dans ce plan il y a un atome Ba et 1 seul atome Au. La vibration entre les atomes Ba et Au perpendiculaire à ce plan est privilégiée par l'interaction entre les 4 atomes (Ba et Au hors du plan), en plus le mouvement de l'atome Ba est dans la direction dont la taille de la cage est la plus grande. Ainsi le mode optique  $E_1$  est présent dans la dynamique de réseau et il est visible dans les spectres de phonons  $S(\vec{Q}, \omega)$ .

A l'inverse dans la figure (Figure 10-21-b) nous avons représenté la coupe du plan cristallographique (111). Dans celui-ci il y a l'atome Ba et deux atomes Au. Mais il y a surtout deux atomes Au hors du plan à égale distance de l'atome Ba. La polarisation dans la direction [111] implique l'interaction pour les deux couples Au-Ba (flèches rouges). Ces deux vibrations sont en opposition dans la direction [111] et cela a pour conséquence que l'intensité du mode  $E_1$  est réduite. Les deux atomes Au dans le plan (111) n'ont que peu de conséquences sur la vibration de l'atome Ba.

En résumé, notre étude de la polarisation des modes optiques montrent premièrement que l'intensité des modes optiques de basses énergies n'est pas constante dans l'espace réciproque. Ensuite pour le mode  $E_1$ , nous pouvons corréler l'intensité du mode dans le spectre vibrationnel avec certaines directions de polarisation privilégiés. Par la suite nous avons fait le rapprochement avec la structure et les liaisons Ba-Au dans la grande cage. Ce mode est actif dans la dynamique de réseau pour une polarisation qui implique que l'atome  $Ba_2$  soit à l'intérieur d'un tétraèdre formé par les atomes Au de la grande cage. Par contre l'effet est inverse si ce mode optique est polarisé dans un plan où l'atome  $Ba_2$  est entouré de 2 atomes Au. Nous pensons qu'il y a une correspondance entre la structure locale, associée à l'interaction Au-Ba de la grande cage et la présence du mode  $E_1$  de basse énergie. D'ailleurs la présence de ce mode optique est très importante pour comprendre la propagation du mode acoustique. Car si le mode  $E_1$  n'est pas intense, il est peu couplé au mode acoustique. Nous pensons qu'une analyse détaillée

de la symétrie des modes donnerait la confirmation sur les observations de ces mesures. Il s'agit d'une perspective que nous pouvons traiter par les simulations.

### IX. Etude en température de la propagation des phonons

Dans cette section nous présentons notre étude sur la propagation des phonons en température sur 2T. Nous avons mesuré la propagation des phonons dans une même direction [011] pour 10 K et 300 K. Sur IN22 (option spin-echo), nous avons étudié que le mode acoustique sur deux points  $q$  en fonction de la température. Avec les mesures sur 2T, nous nous intéresserons à la propagation des modes acoustiques et optiques. La section précédente a montré l'importance des modes optiques sur la dynamique de réseau. A terme nous pensons que l'élargissement est la signature d'un effet anharmonique et dont la cause est le couplage entre le mode acoustique et les modes optiques. Une étude en température sur ces deux modes est l'objectif de cette section peut rendre compte de l'anharmonicité.

Les modèles théoriques prévoient que lors d'un changement de température, nous pouvons analyser les modes de vibrations en étudiant un paramètre que nous appelons le paramètre de Grüneisen. Il qualifie la relation entre la fréquence des modes de vibration et la variation de volume. Dans notre cas, cette variation de volume est associée à la variation de température. Notre structure est solide et ne présente pas de transformation de phase donc la température et la variation de volume sont corrélées. La baisse de température de l'échantillon entraîne une diminution du volume.

Nous avons bien observé cette tendance sur les paramètres de maille. Soit à 300 K, le paramètre de la maille cubique est de 10.823 Å. A la suite d'un refroidissement de l'échantillon de 300K à 150K, le paramètre de maille est :  $a = 10.816$  Å. Enfin pour la température à 10 K, nous obtenons un paramètre de maille de  $a = 10.806$  Å. Ces paramètres de maille ont été déduits lors de l'alignement de l'échantillon dans le plan de diffusion [100]-[011]. Lors de la descente en température, nous déduisons que le volume de la maille unitaire diminue de 1267 Å<sup>3</sup> à 1263 Å<sup>3</sup>. A présent, nous revenons au paramètre de Grüneisen, lequel décrit par une dépendance linéaire la variation des fréquences des modes de vibration avec le volume (voir Equ. (10-7)).

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = -\gamma \frac{\delta V}{V} \quad (10-7)$$

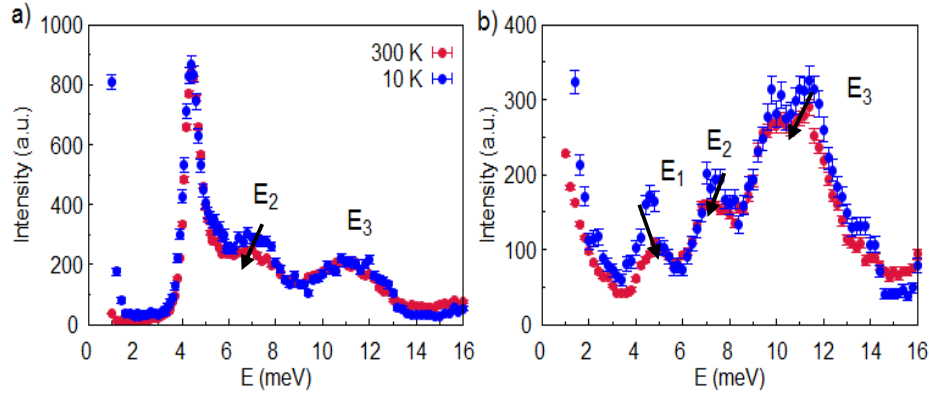
Nous remarquons dans cette équation que la variation du volume est pondérée par un signe négatif. Donc si le volume/température de l'échantillon diminue, alors les fréquences des modes vont augmenter. En théorie toutes les fréquences suivent le même comportement en fonction de la température. Les valeurs prises pour ce paramètre de Grüneisen sont de l'ordre de 1 à 3.

Une étude en température permet une observation expérimentale des processus anharmoniques dans la dynamique de réseau et notamment dans la zone de couplage. Ci-dessous, nous comparons les mesures des modes de phonons en fonction de la température, dans la configuration avec une résolution standard sur 2T.

Tout d'abord nous remarquons que les phonons acoustiques ne présentent pas d'évolution, en ce qui concerne leur largeur et leur position. Pour cela nous présentons le point  $q = 0.30$  Å<sup>-1</sup> (Figure 10-22-a). Cette remarque sur le mode acoustique est aussi le cas dans toute la première zone de Brillouin dans la limite de résolution avec la configuration de haute résolution sur 2T, voir les spectres  $S(\vec{Q}, \omega)$  dans l'annexe (10-7). Les mesures ont été faites dans les deux configurations de résolution pour 2T, dont la meilleure nous donne une largeur instrumentale de 0.2 meV. A chaque fois la largeur du mode TA est identique pour les deux températures.

Sur la figure (10-22-b) à  $q = 0.87$  Å<sup>-1</sup>, il semble que le mode optique  $E_1$  présente une évolution de sa largeur et position en énergie lorsque nous faisons varier la température. Et son intensité ne respecte pas la loi de Bose. Comme nous l'avons décrit précédemment, la diminution de la fréquence du mode lorsque la température diminue est la preuve d'un comportement anormal et par conséquent l'observation d'un effet anharmonique dans la dynamique de réseau. Par contre les autres optiques ( $E_2$  et  $E_3$ ) révèlent une évolution de leurs intensités et énergies par rapport à la température qui sont normales. L'évolution de leur intensité est cohérente avec la loi de Bose.





**Figure 10-22 :** Mesures des modes pour 300 K et 10 K que nous corrigeons par le facteur de Bose, a)  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et b)  $q = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$ . Les flèches montrent le comportement en température des modes. L'acoustique ne change pas. Les deux modes optiques (6.5 meV et 10.5 meV) ont une énergie qui baisse si  $T$  augmente. Par contre le mode à 4.5 meV a un comportement opposé avec un décalage vers les basses énergies si  $T$  diminue. Il s'agit d'un comportement dit "anormale".

En résumé, cette étude avec la température sur la propagation des phonons montre que la largeur du mode acoustique ne change pas en fonction de la température, dans la limite en énergie pour la haute résolution sur 2T. Deuxièmement, l'effet de température est observé sur le mode optique  $E_1$ . Son intensité, et surtout son énergie changent avec la température comme cela est attendu pour un mode présentant un caractère anharmonique. Nous pensons que suivre ce mode  $E_1$  à haute température révélerait encore plus cet effet d'anharmonicité. Enfin, l'absence d'évolution du mode acoustique et la dynamique anormale du mode  $E_1$  en température, lequel est couplé avec le mode acoustique, permet d'expliquer pourquoi la conductivité thermique de réseau dans le clathrate d'or est faible et que nous avons une différence dans la direction [011], entre ces deux températures dans les mesures de temps de vie.

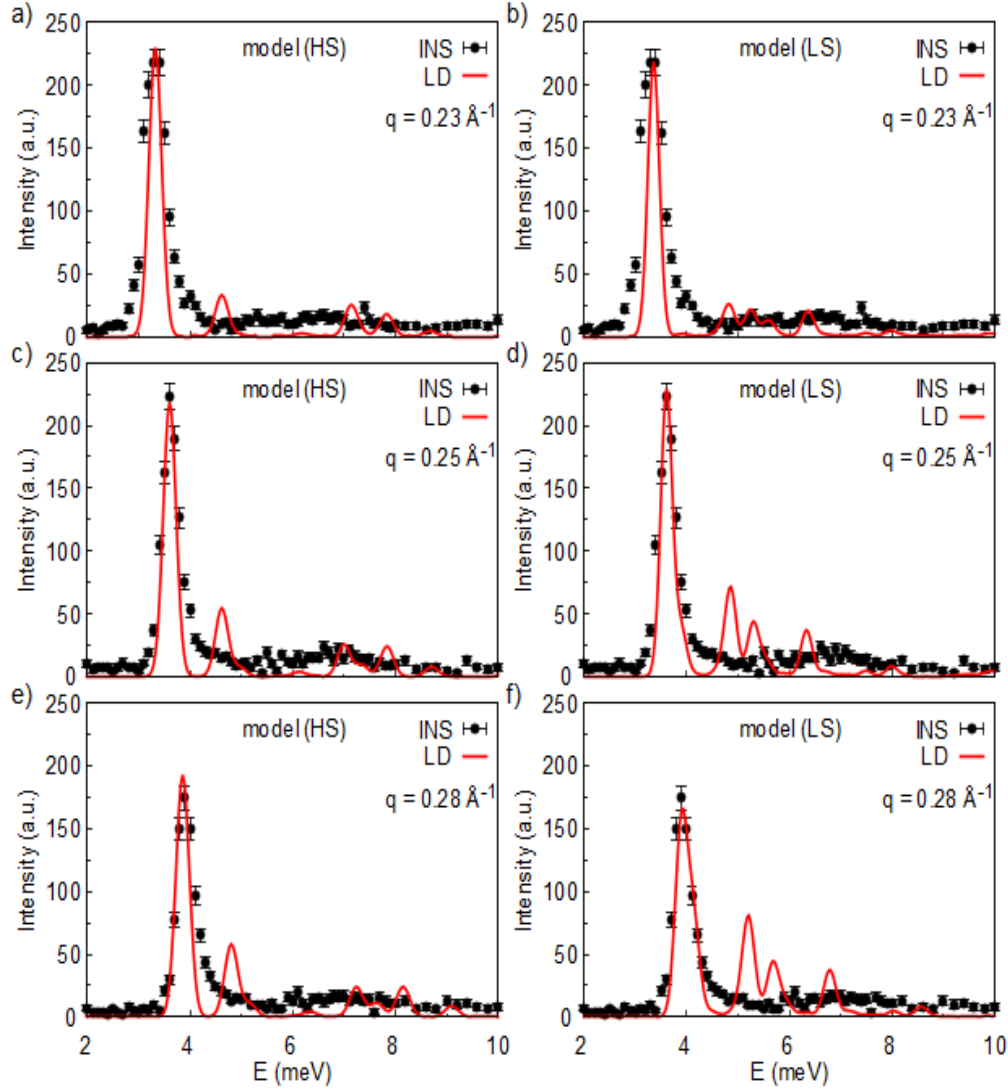
## X. L'effet du désordre dans la dynamique de réseau

Jusqu'à présent nos investigations ont surtout été expérimentales. Il y a deux résultats particulièrement importants sur la propagation du mode acoustique. D'une part nous avons révélé avec nos mesures en haute résolution sur 2T un élargissement réel du mode acoustique à partir de  $q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$  et l'élargissement a été confirmé par les mesures du temps de vie sur IN22 en mode spin-echo à 300 K. D'autre part, nos études en température montrent que le temps de vie du mode acoustique diminue si la température augmente lorsque la dispersion n'est plus linéaire. La principale cause de cette limitation du temps de vie des phonons acoustiques est le couplage de ce mode avec le premier mode optique. Parce que la réduction du temps de vie du mode acoustique se produit dans la partie non linéaire de la dispersion lorsque les deux modes sont couplés. Par contre l'évolution du temps de vie du mode acoustique n'est pas proportionnelle à la température comme attendu, si un processus de diffusion du type à 3-phonons était à l'origine de la réduction du temps de vie.

Un processus lié au désordre chimique peut expliquer ces caractéristiques que nous venons de rappeler. Dans cette section nous étudierons l'impact du désordre de structure sur la propagation des modes des phonons. Nous utiliserons les simulations avec VASP et PHONON dans l'approximation harmonique sur les modèles  $Ba_8Ge_{40}Au_6$  (HS) et  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  (LS).

Le second modèle (LS) qui a été affiné récemment par des mesures de diffraction des rayons X serait proche de la composition et de la structure de l'échantillon  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$ . Nous présentons dans la figure (10-23) la comparaison aux points  $q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$  entre les calculs et la mesure de  $S(\vec{Q}, \omega)$  en haute résolution sur 2T correspondant. Notre calcul est dans l'approximation harmonique, donc nous avons convolué le résultat du calcul par une fonction Gaussienne dont la largeur est équivalente à la largeur expérimentale, pour la pente du mode au point  $q$  considéré et dans la configuration de haute résolution du spectromètre.

Au point  $q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ , nous étions dans les limites de résolution du spectromètre 2T. Nous n'avons pas vu d'élargissement du mode acoustique. D'ailleurs avec les panels a) et b) de la figure (10-23), nous voyons que les deux modèles présentent exactement les mêmes profils pour le mode acoustique. Pour le point  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , le modèle (LS) montre un profil asymétrique (Figure 10-23-d) pour le mode acoustique, ce qui n'est pas observé dans le modèle (HS), (Figure 10-23-c). Cette remarque est confirmée sur le point suivant à  $q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$ , avec les panels e) et f) de la figure (10-23). En conclusion l'élargissement du mode acoustique peut être expliqué par le désordre de structure opéré dans le second modèle.

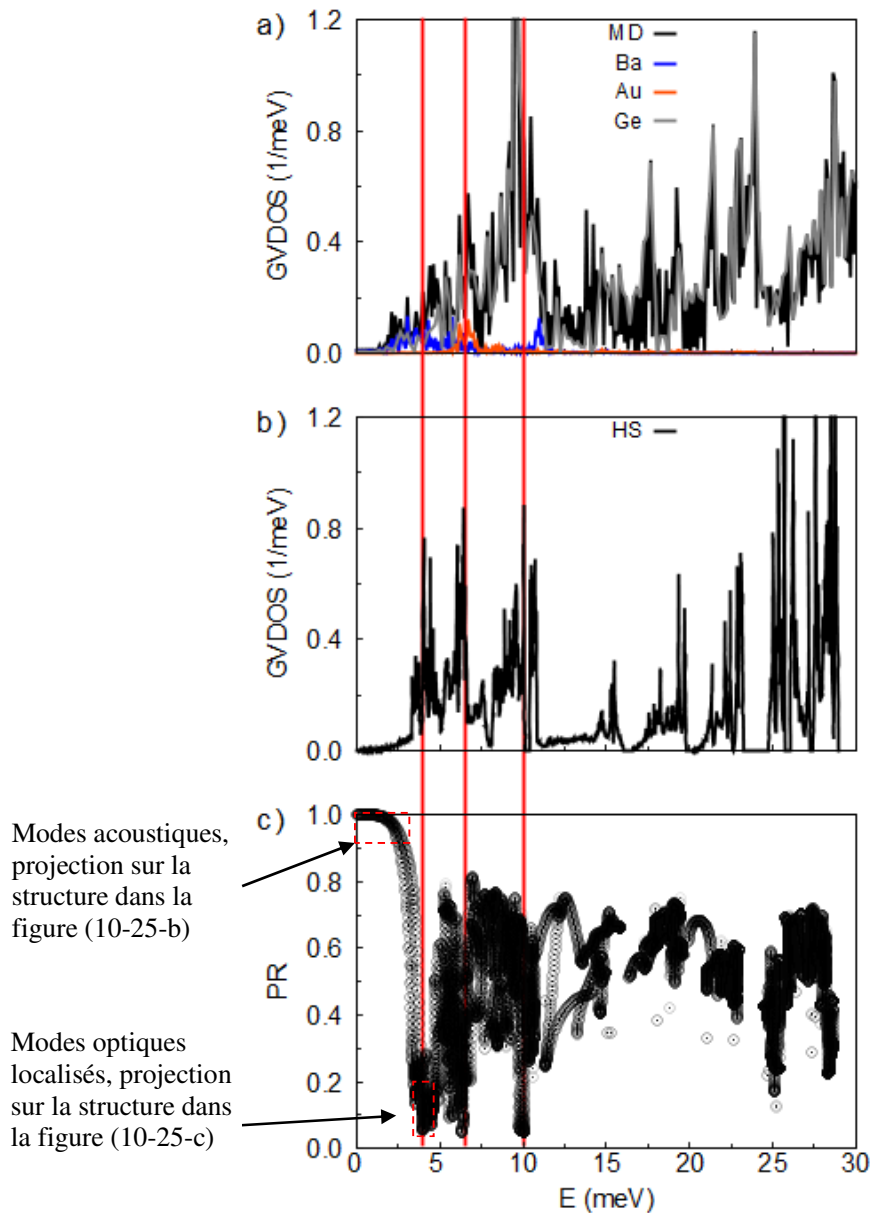


**Figure 10-23 :** Comparaison des spectres de phonons entre les mesures INS (haute résolution) et les calculs sur les deux modèles : Panels a), c) et e) pour le modèle  $Ba_8Ge_{40}Au_6$  (HS) et les panels b), d) et e) pour le modèle  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  (LS). Les calculs ont été convolués par une fonction Gaussienne dont la largeur est de 0.2 meV soit la résolution instrumentale en parfaite focalisation au point  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous voyons que le profil élargi du mode acoustique est mieux reproduit dans le calcul (LS).

Des calculs complémentaires dans l'approximation harmonique avec la DFT et anharmonique avec la MD nous ont permis de caractériser encore les modes de vibrations optiques de basses énergies.

Tout d'abord les résultats de la MD ab-initio (Figure 10-24-a) confirment que les modes optiques de basse énergie à 4.5 meV et 6.5 meV impliquent les atomes Ba et Au respectivement en plus des atomes Ge dont les vibrations sont définies sur tout le spectre en énergie. Ensuite à ces énergies de

4.5 meV et 6.5 meV nous avons des pics très fins dans la GVDOS pour la MD (Figure 10-24-a) et la dynamique de réseau (Figure 10-24-b) ce qui explique la présence dans les courbes de dispersion de branches plates à ces énergies. Enfin le calcul du taux de participation (PR) des atomes sur les modes de vibrations montrent pour les énergies de 4.5 meV puis 6.5 meV et 10 meV, que le PR est faible comme cela est attendu pour des modes localisés. En plus de la participation des atomes Au et Ba à ces modes localisés nous pouvons tout-à-fait conclure qu'il s'agit des modes de la structure invitée.



**Figure 10-24 :** a) Calculs des densités des états de phonons totales et partielles à partir de la MD *ab-initio*, b) la densité des états des phonons pour le calcul harmonique (DFT + PHONON) et c) le calcul du taux de participation des atomes sur les modes de phonons. Tous les calculs ont été faits sur le modèle (HS). Il y a des modes de vibrations des atomes Ba vers 5 meV dont le PR est faible, il s'agit de modes localisés qui ne propagent que Les vibrations de ces atomes Ba peu la chaleur dans le réseau.

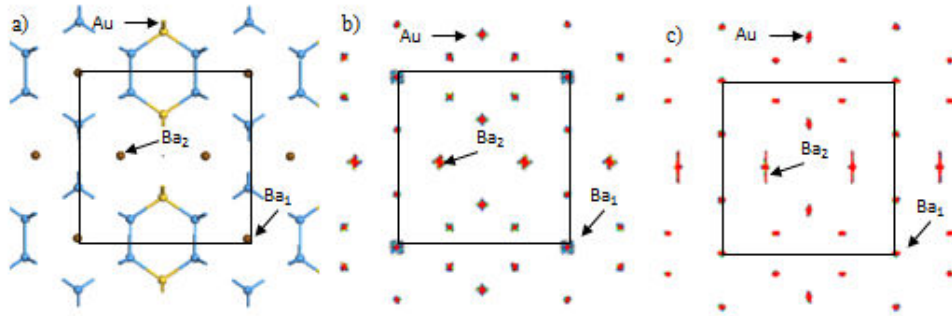
Sur la base de nos calculs et à partir de nos données INS, nous pensons que la propagation du mode acoustique autour de 4 meV, soit  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  est limitée. Le calcul de la vitesse de propagation des phonons sur ce mode est de  $10.93 \text{ meV.}\text{\AA}$ , soit 1650 m/s, et leurs temps de vie sont de 13.92 ps.

Ainsi nous calculons une distance de 293 Å sur laquelle le mode acoustique propage la chaleur dans la structure lorsque celui est couplé au mode optique. Par comparaison le mode acoustique dans le régime linéaire a une pente de 17.95 meV.Å, soit 2710 m/s pour le mode TA, et un temps de vie,  $40 \text{ ps} \leq \tau$ . Dans ce cas, nous calculons une distance minimale de libre parcours des phonons de 108 nm (en prenant  $\tau = 40 \text{ ps}$ ).

Pour le mode optique à 4.5 meV, nous avons une vitesse de propagation des phonons très faible et autour de 0.1 meV.Å, soit 15 m/s et une largeur de 0.3 meV, soit  $\tau = 4.38 \text{ ps}$ . Les phonons du mode optique ont un libre parcours moyen de l'ordre de 0.6 Å.

Il faut comparer ces distances de libre parcours aux dimensions du système. La taille des grandes cages est de 6.6 Å. La maille cubique a un paramètre de maille de 10.82 Å. Les calculs supposent que le couplage des modes acoustiques et optiques implique la diminution du libre parcours des phonons dans la structure. Nous voyons que le mode acoustique propage beaucoup moins bien la chaleur (perte d'un facteur 10 sur le libre parcours des phonons acoustiques). Mais cette distance est encore équivalente à plusieurs mailles du réseau. Ensuite le couplage, implique un transfert de poids spectral entre le mode acoustique et optique. Une partie des phonons acoustiques est transférée sur le mode optique localisé. Ils ont un libre parcours moyen réduit correspondant aux dimensions des cages.

Dans les figures ci-dessous, nous présentons les vibrations des atomes dans le réseau cubique pour les deux types de modes (acoustique et optique). Les modes sont polarisés suivant [100]. Dans la figure (10-25), les panels b) et c) nous présentons la projection des vecteurs propres sur la structure pour observer les déplacements des atomes, en référence aux indications de la figure (10-24). Le mode acoustique (Figure 10-25-a) montre que tous les atomes participent avec des déplacements équivalents. Le mode optique à 4.5 meV qui est localisé conduit à un mouvement plus important des atomes  $Ba_2$  dans la grande cage. Les vibrations de ces atomes  $Ba_2$  sont suivantes la direction [100] et elles correspondent à la plus grande dimension de la grande cage.



**Figure 10-25 :** Présentation des mouvements des atomes, pour des modes transverses polarisés [100] dans la structure du clathrate d'or [100]-[010] avec  $4 \text{ Å} \leq z \leq 6 \text{ Å}$ . a) La structure dans le clathrate d'or dans le modèle (HS), avec la maille cubique rectangle noir. b) le mode acoustique, pour lequel tous les atomes participent avec des mouvements de mêmes amplitudes et directions. c) Le mode optique  $E_1$  à 4.5 meV, il est localisé surtout sur les atomes  $Ba_2$  (6c) aux centres des grandes cages. Les mouvements sont suivants [100] et, plus important, pour les atomes  $Ba_2$ , aux centres des grandes cages.

## XI. Conclusion

Pour conclure notre chapitre, nous allons résumer les résultats de nos investigations sur la dynamique de réseau dans le clathrate d'or.

Nos investigations expérimentales sur les spectromètres TAS et spin-echo ont donné des résultats importants sur le couplage des modes et l'évolution du temps de vie. Les études en température ont complété nos observations sur la dynamique de réseau. De plus, l'approche harmonique avec la DFT a été utilisée avec succès dans le clathrate d'or sur les deux modèles pour comprendre les effets du désordre de structure (atome et chimique).

Nous avons observé le couplage entre la branche transverse acoustique et des branches optiques non dispersives, donnant lieu à une série d'anti-crossing. C'est la présence d'un mode optique à basse énergie qui entraîne la courbure de la branche acoustique transverse en bord de ZB, avec un régime linéaire pour les modes TA très réduit. Le couplage implique un transfert d'intensité du mode acoustique transverse sur l'optique. Il y a un anti-crossing étendu des branches de dispersion. Le caractère des modes change à cet anti-crossing, avec un certain 'transfert' du caractère acoustique aux modes optiques.

Nous avons fait des mesures TAS avec une configuration de haute résolution sur 2T, puis nous l'avons complété avec les mesures de spin-echo sur IN22 pour mesurer directement le temps de vie des modes. Nous avons repéré un élargissement réel du mode acoustique en bord de ZB. En conséquence, nous avons observé que sur le mode TA, les phonons ont un temps de vie de l'ordre de 15 ps, ce qui correspond à un libre parcours moyen de 25 nm, pour une vitesse de groupe de 11 meV.Å ; 1660 m/s. L'effet est observé lorsque la dispersion des phonons TA n'est plus linéaire et que le mode acoustique est couplé avec le mode optique.

Les mesures de l'intensité du facteur de structure inélastique du mode optique à 4.5 meV, montre un effet de polarisation. Nous savons que les vibrations des atomes Ba et aussi Au dans les cages participent aux modes optiques à basse énergie. Les mouvements de vibrations des atomes Ba montrent une amplitude plus importante comparée aux atomes de la cage. Les modes optiques sont des modes localisés dans les grandes cages (faible taux de participation des atomes à ces modes). D'ailleurs nous savons que les vibrations des atomes Ba dépendent des interactions Ba-Au et des dimensions des cages. Donc la sélection des modes optiques et leur couplage avec les modes de transport de la chaleur suivant certaines directions, peut expliquer l'anisotropie observée sur les mesures de la conductivité thermique de réseau.

Les mesures spin-echo ont permis pour la première fois d'estimer la variation du temps de vie des phonons acoustiques, qui diminue quand la température diminue en passant de 35 ps à 15 ps pour des températures de 10 K à 300 K. Cette réduction du temps de vie est très faible et ne correspond pas à ce qui serait attendu pour des processus de diffusion à 3 phonons ou Umklapp.

Nos études numériques entre le modèle ordonné et le second avec du désordre de structure dans la phase  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$  permettent de montrer que l'élargissement des phonons du mode TA est mieux reproduit dans le second modèle. Dans la partie à grand q, donc à petite longueur d'onde, nous sommes plus sensibles aux effets donc au désordre et à la structure locale en cage. Le modèle avec le désordre chimique/atomique qui reproduit mieux l'élargissement expérimental n'explique pas pour l'instant le temps de vie observé, puisqu'il s'agit d'un calcul harmonique. Par contre les résultats sur l'approximant o- $Al_{13}Co_4$  ont montré que si nous tenons compte de l'anharmonicité et du désordre dans la structure, nous pouvons avec la dynamique moléculaire reproduire l'élargissement expérimental. En conséquence, nous pensons que le désordre est vraisemblablement le mécanisme principal amenant une durée de vie finie dans  $Ba_8Ge_{40.3}Au_{5.25}$ .

En conclusion le désordre chimique/atomique est l'effet principal qui explique la réduction du temps de vie des phonons acoustiques, puis de la faible dépendance avec la température. Ce mécanisme est en accord avec une conductivité thermique peu dépendante de la température. Ensuite le couplage des modes optiques avec la branche acoustique impose une réduction de la vitesse de propagation des phonons dans le réseau. De ce fait, ils jouent surtout le rôle de filtre sur la propagation des phonons.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons avec un modèle phénoménologique que les caractéristiques comme la limitation de la partie linéaire de la dispersion et la réduction du temps de vie de la branche acoustique expliquent la faible conductivité thermique de réseau dans le clathrate d'or.

## **XII. Bibliographie**

1. <http://www.vasp.at/>. [En ligne]
2. **K. Parlinski**. <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/Public/phrefer.html>. *Software phonon*, version 4.28. [En ligne] 2005.
3. **Kulda, J., Farhi, E., Zeyen, C. M. E.**, Thermal variation of phonon frequency and line width in Ge studied by TAS spin-echo. *Physica B: Condensed Matter*, 2001, Vol 297(1), pp. 37-39.
4. **S. J. Clark, S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, M. C. Payne**. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* 2005, Vol. 220, pp. 567-570.
5. **Holland, M. G.** Analysis of lattice thermal conductivity . *Physical Review*, 1963, Vol. 132(6), pp. 2461-2471.

**Annexe 10-1 : La configuration du spectromètre 2T au LLB.**

Dans cette annexe nous donnons les paramètres de chaque élément de l'instrument. Les valeurs de ces paramètres seront utilisées pour traiter les données et surtout pour le calcul de la résolution de l'instrument. Cet aspect est important pour faire la convolution avec notre modèle de section efficace de diffusion des neutrons « *Damped Harmonic Oscillator* ».

**Monochromateur**

d-spacing monochromateur :  $DM = 3.3535 \text{ \AA}$ .  
Mosaïcité :  $ETAM = 0.015 \text{ radian}$ .  
Courbure horizontale :  $CHM = 0 \text{ radian}$ .  
Courbure verticale :  $CVM = 1 \text{ radian}$ .  
Largeur du monochromateur :  $HM = 15 \text{ cm}$ .  
Hauteur du monochromateur :  $VM = 13 \text{ cm}$ .  
Distance entre le monochromateur et l'échantillon :  $ZME = 210 \text{ cm}$ .  
Mosaïcité verticale :  $ETAMV = 0.007 \text{ radian}$ .

**Analyseur**

d-spacing analyseur :  $DA = 3.3535 \text{ \AA}$ .  
Mosaïcité :  $ETAA = 0.008 \text{ radian}$ .  
Courbure horizontale :  $CHA = 1 \text{ radian}$ .  
Courbure verticale :  $CVA = 0.7 \text{ radian}$ .  
Largeur de l'analyseur :  $HA = 13 \text{ cm}$ .  
Hauteur de l'analyseur :  $VA = 10.5 \text{ cm}$ .  
Distance entre l'échantillon et l'analyseur :  $ZEA = 95 \text{ cm}$ .

**Détecteur**

Largeur du détecteur :  $HD = 2.5 \text{ cm}$ .  
Hauteur du détecteur :  $VD = 8 \text{ cm}$ .  
Distance entre l'analyseur et le détecteur :  $ZAD = 65 \text{ cm}$ .

**Échantillon**

Hauteur de l'échantillon :  $0.8 \text{ cm}$ .  
Largeur de l'échantillon :  $0.8 \text{ cm}$ .  
Mosaïcité de l'échantillon :  $ETA E = 0.001 \text{ radian}$ .

**Source et guide**

Largeur du guide :  $HS = 9 \text{ cm}$ .  
Hauteur du guide :  $VS = 15 \text{ cm}$ .  
Distance entre le guide et le monochromateur :  $ZSM = 480 \text{ cm}$ .

Dans notre expérience, nous n'avons pas placé de collimations sur le trajet des neutrons. Donc les paramètres  $H0$ ,  $H1$ ,  $H2$ ,  $H3$ ,  $V0$ ,  $V1$ ,  $V2$  et  $V3$ , pour les collimations horizontales et verticales respectivement, sont égales à zéros. Ensuite nous avons défini les paramètres des deux diaphragmes (fentes) que nous avons introduit sur le chemin des neutrons.

**Fente 1 entre le monochromateur et l'échantillon**

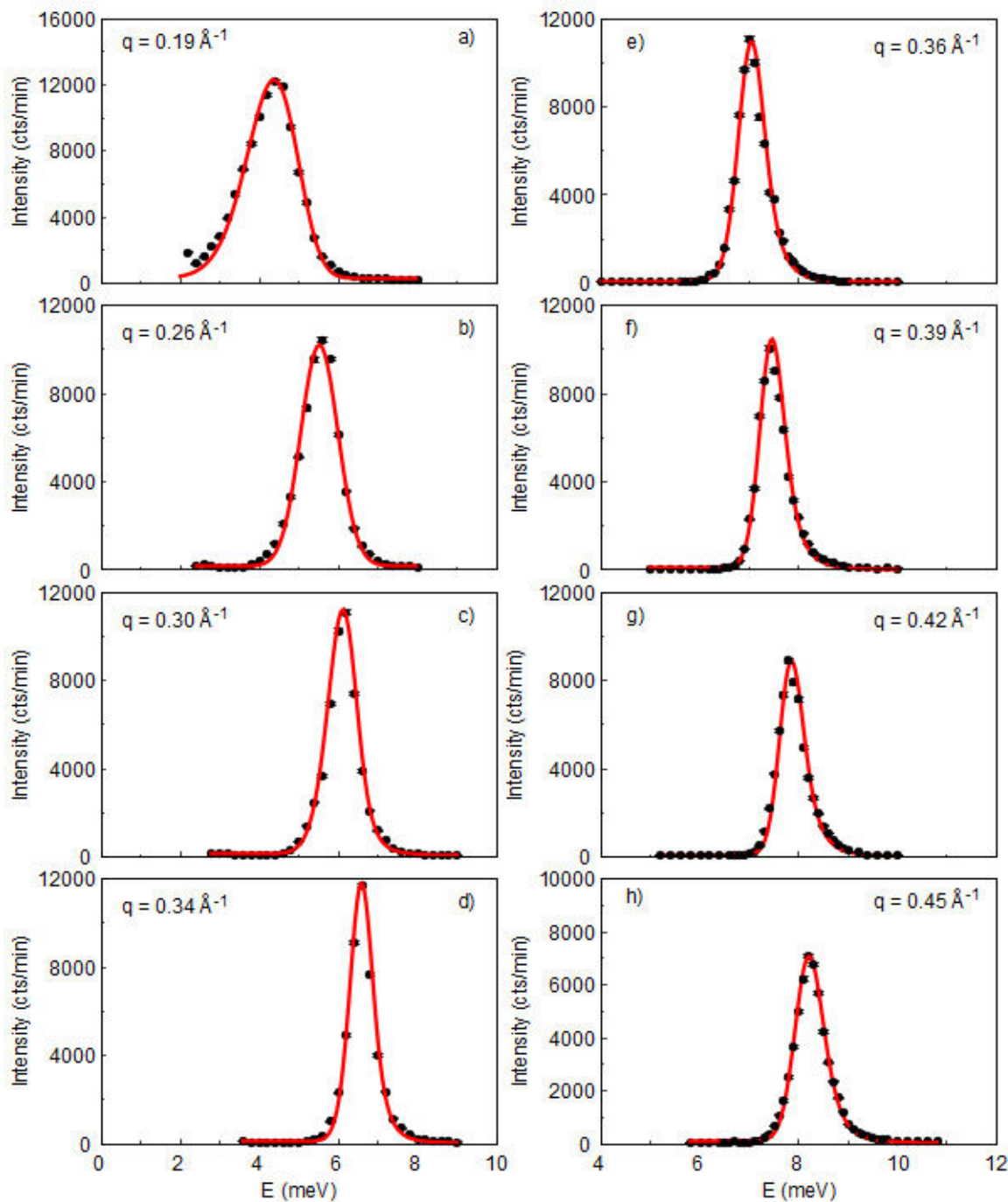
Distance entre la fente 1 et l'échantillon :  $ZD01 = 25 \text{ cm}$ .  
Largeur de la fente 1 :  $HD01 = 6 \text{ cm}$ .  
Hauteur de la fente 1 :  $VD01 = 6 \text{ cm}$ .

**Fente 2 entre l'échantillon et l'analyseur**

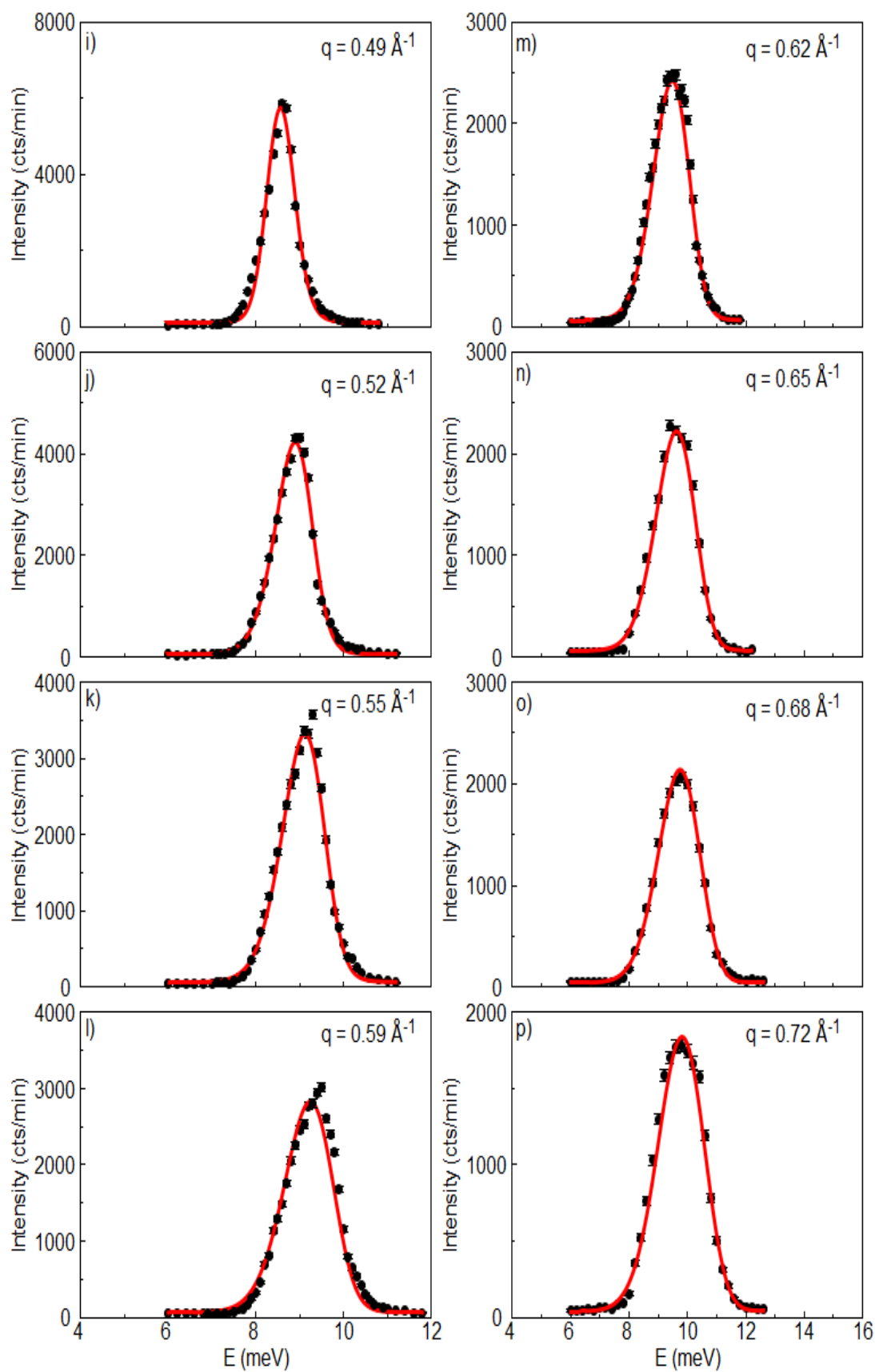
Distance entre la fente 2 et l'échantillon :  $ZD01 = 25 \text{ cm}$ .  
Largeur de la fente 2 :  $HD01 = 6 \text{ cm}$ .  
Hauteur de la fente 2 :  $VD01 = 6 \text{ cm}$ .

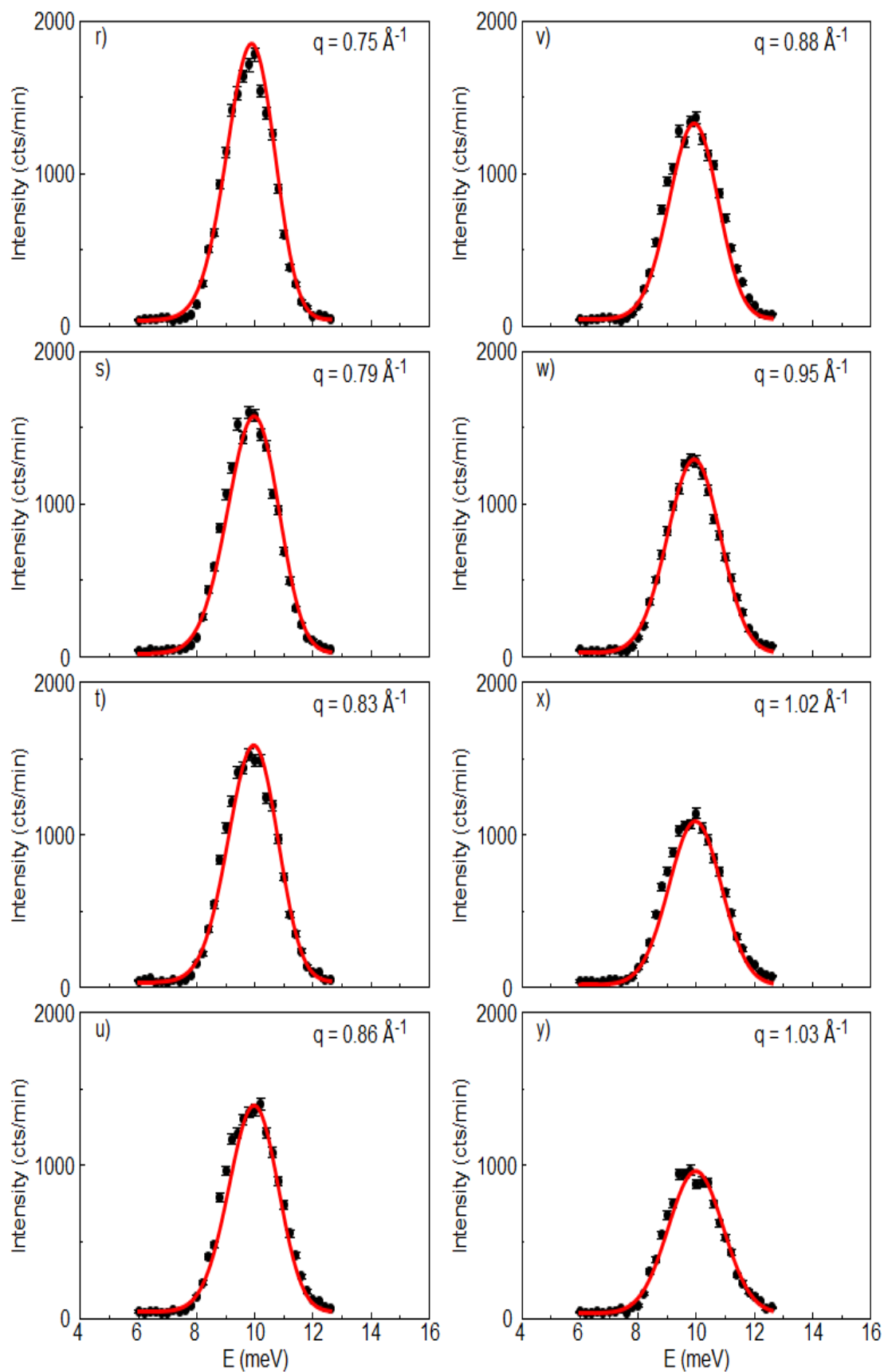
Annexe 10-2 : Les résultats du traitement avec la résolution pour le Germanium (résolution standard).

Nous présentons les graphes avec les fits des données expérimentales sur la dispersion des phonons acoustiques autour du pic de Bragg (100) et se propageant dans la direction [011]. Pour ce type d'analyse des données, nous avons pris en compte le calcul de la fonction de résolution  $R(\omega, Q)$  en 4D à laquelle nous faisons la convolution avec le profil de la section efficace de diffusion des neutrons du modèle DHO. Le résultat de cette convolution sera ensuite utilisé pour fitter le spectre inélastique des données expérimentales. Dans les graphes, nous donnons les résultats obtenus de ces fits pour l'ensemble des points en  $q$  mesuré le long de cette courbe de dispersion. Le critère de convergence du fit avec le spectre des données s'appuie sur une méthode de minimisation de moindre carré.



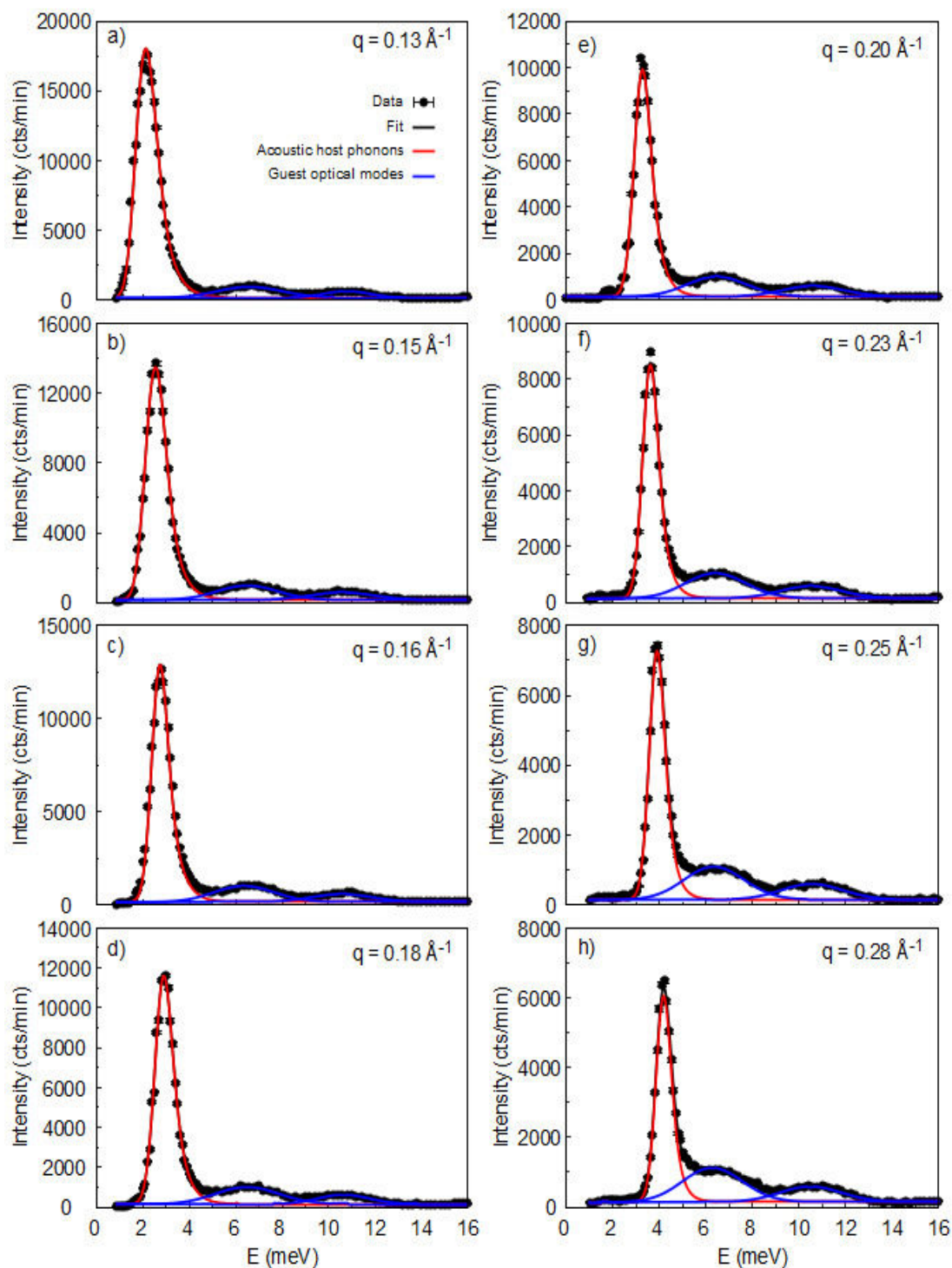


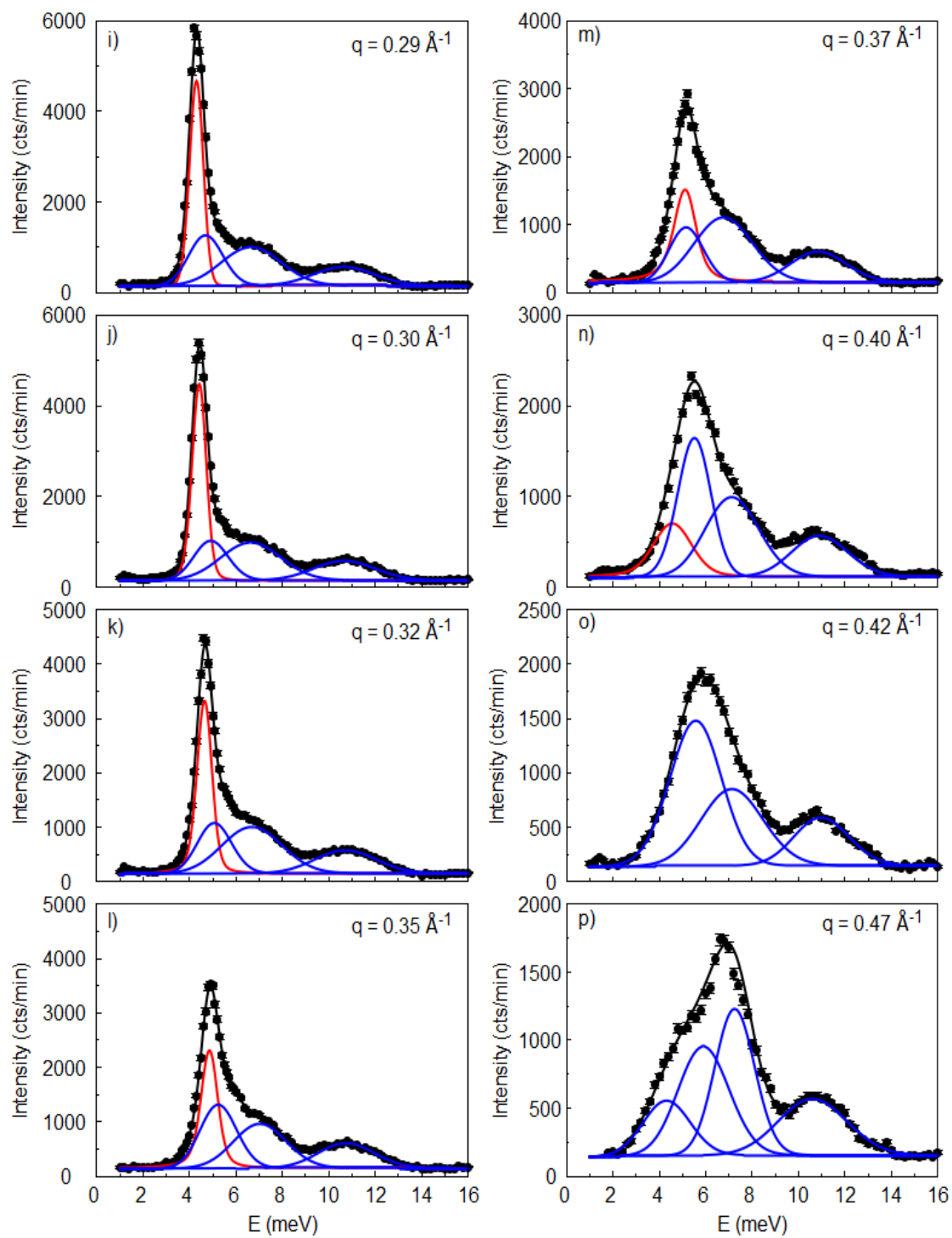


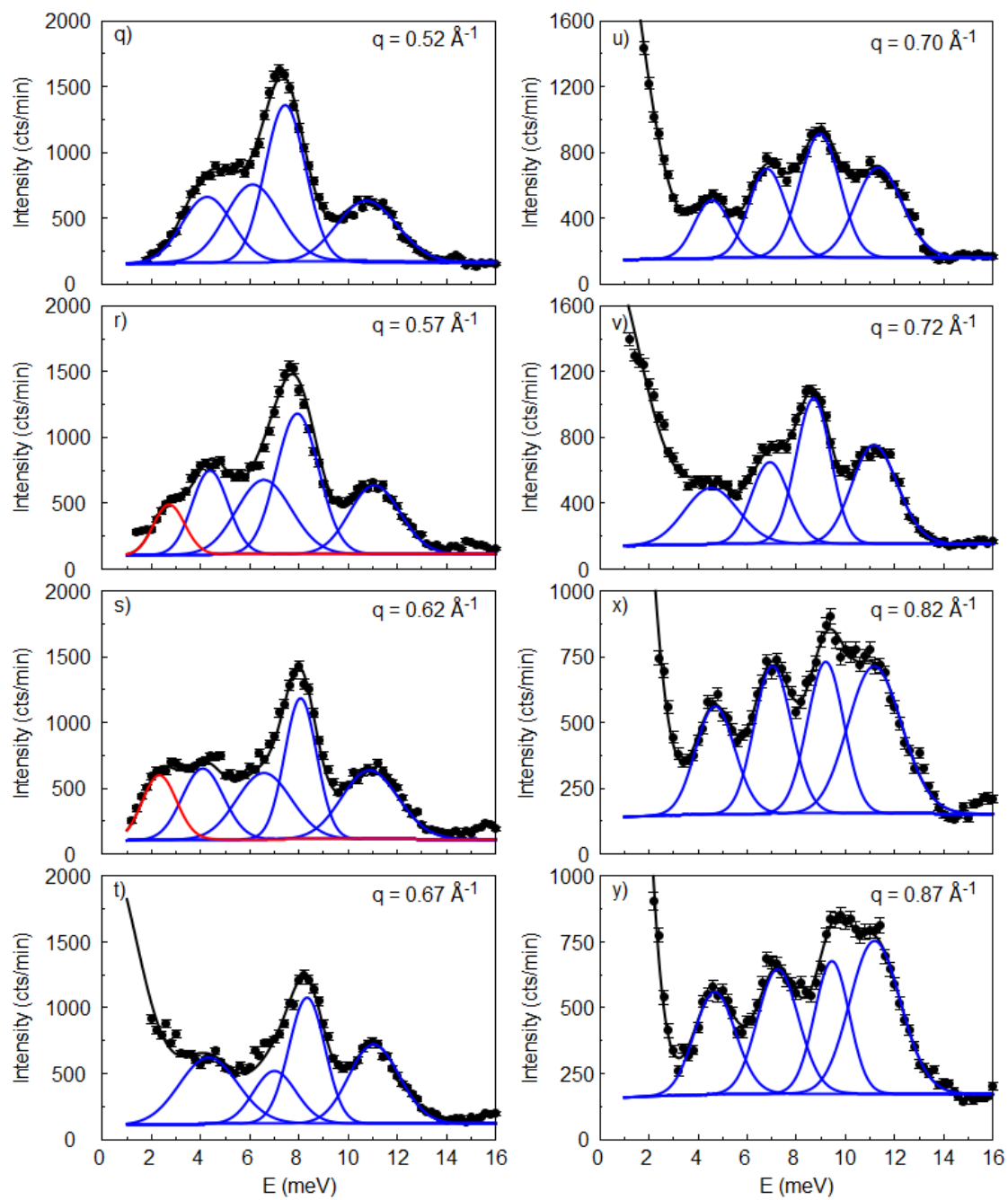


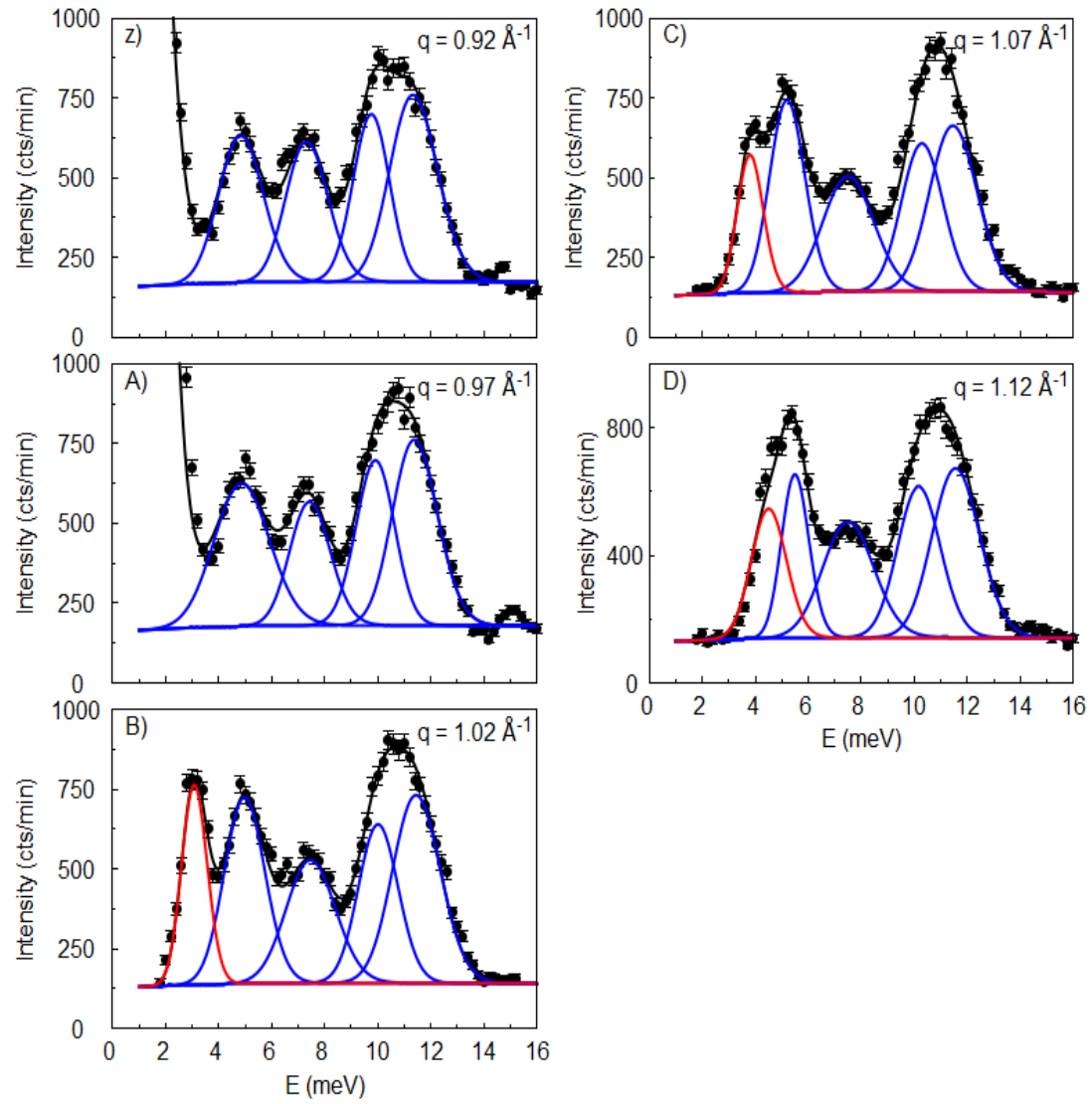
Annexe 10-3 : Les résultats du traitement avec la résolution pour le clathrate (résolution standard).

Nous présentons les graphes avec les fits des données expérimentales en résolution standard sur la dispersion des phonons autour du pic de Bragg (600) et se propagent dans la direction [011]. Les caractéristiques que nous avons données pour le germanium sont identiques pour le clathrate.



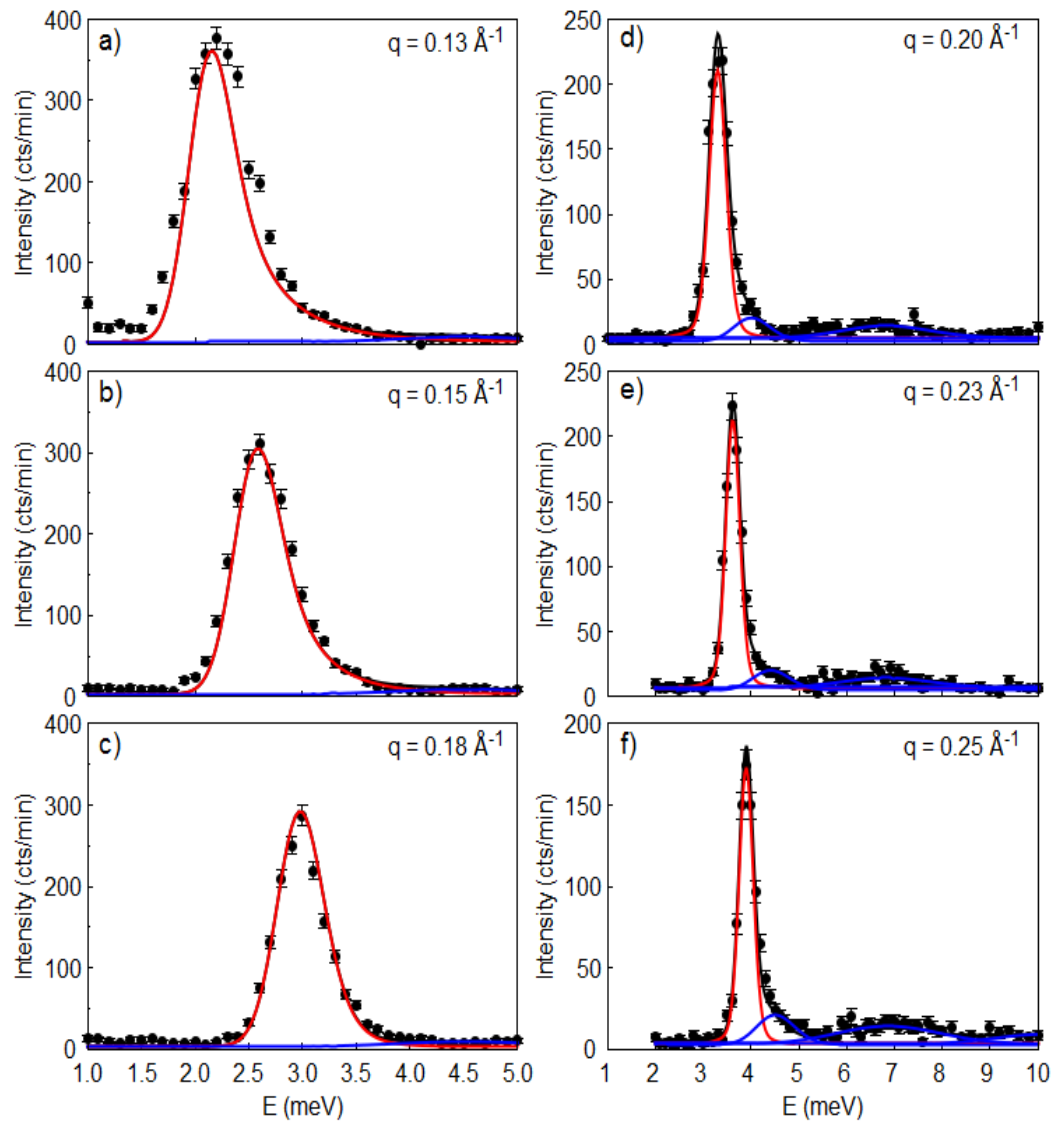


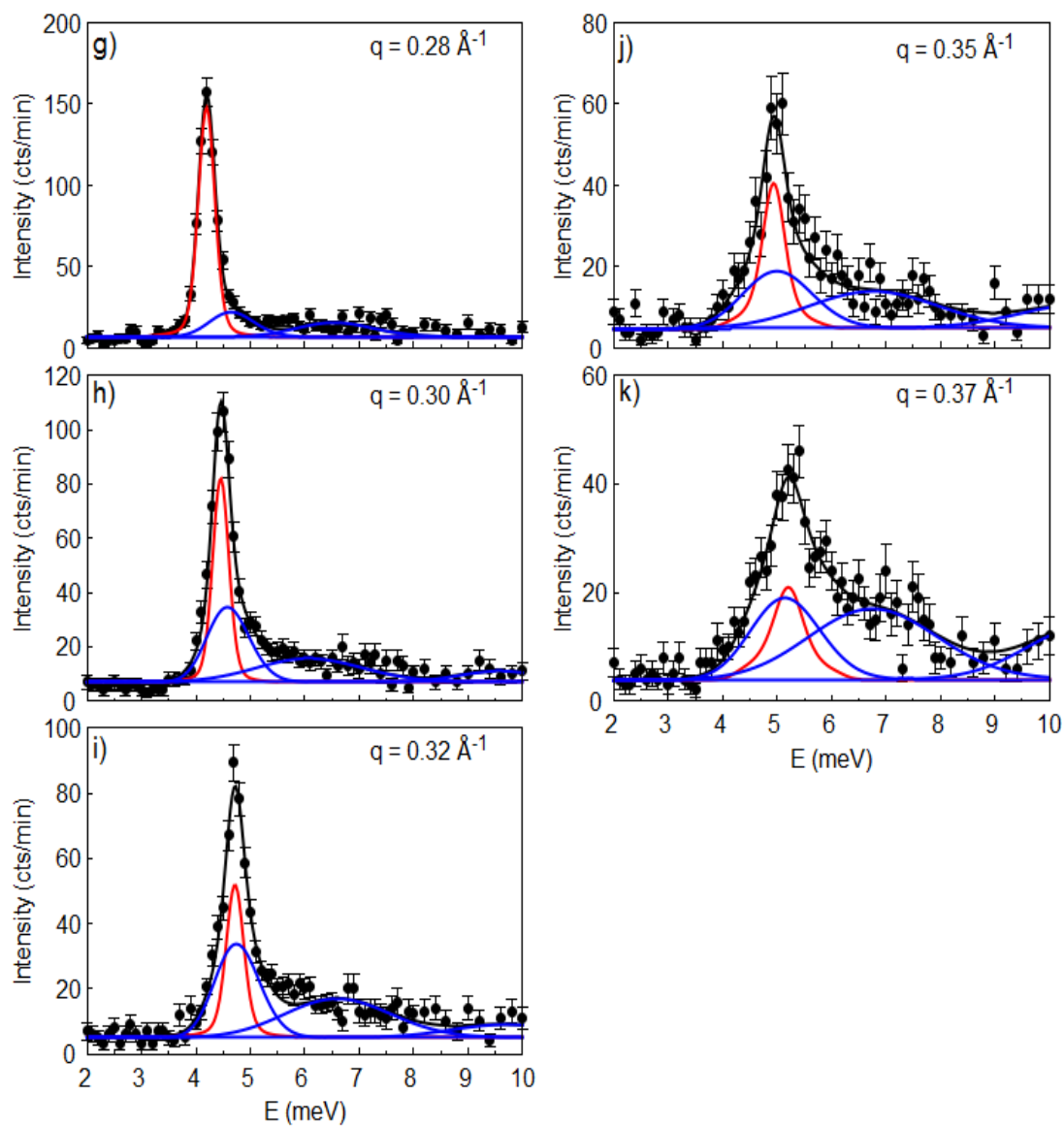




Annexe 10-4 : Les résultats du traitement avec la résolution pour le clathrate (haute résolution).

Nous présentons les graphes avec les fits des données expérimentales en haute résolution sur la dispersion des phonons autour du pic de Bragg (600) et se propageant dans la direction [011].







Annexe 10-5 : Développement des expressions des composantes de la matrice  $H$  dans  $SE_{rescal}$ .

Nous nous intéressons à la dispersion du mode TA dans la direction  $[011]$  et dont l'équation de la dispersion est sous la forme d'un polynôme d'ordre 2

$$q_y = q_z = \frac{|q|}{\sqrt{2}}$$

$$E = \text{slope } |q| + b|q|^2$$

$$|q| = \sqrt{\sum q_i^2}$$

Développement de la dérivée du second ordre de la dispersion d'un mode.

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = \frac{\partial E}{\partial |q|} \frac{\partial |q|}{\partial q_i} = \text{slope} \frac{q_i}{|q|} + 2bq_i$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = \text{slope} \frac{\partial}{\partial q_j} \left( \frac{q_i}{|q|} \right) = \frac{\text{slope}}{|q|} \delta_{ij} - \frac{\text{slope}}{|q|^3} q_i q_j + 2b\delta_{ij}$$

Par la suite en utilisant l'équation (50) du chapitre (4) et la dérivée d'ordre 2 de la dispersion nous calculons les composantes de la matrice.

Pour les termes  $H_{yy}$  et  $H_{zz}$ , avec  $i=j=y=z$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_{y,z}^2} = \frac{1}{2} \frac{\text{slope}}{|q|} + 2b$$

Pour le terme  $H_{xx}$ , avec  $i=j=x$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_x^2} = \frac{\text{slope}}{|q|} + 2b$$

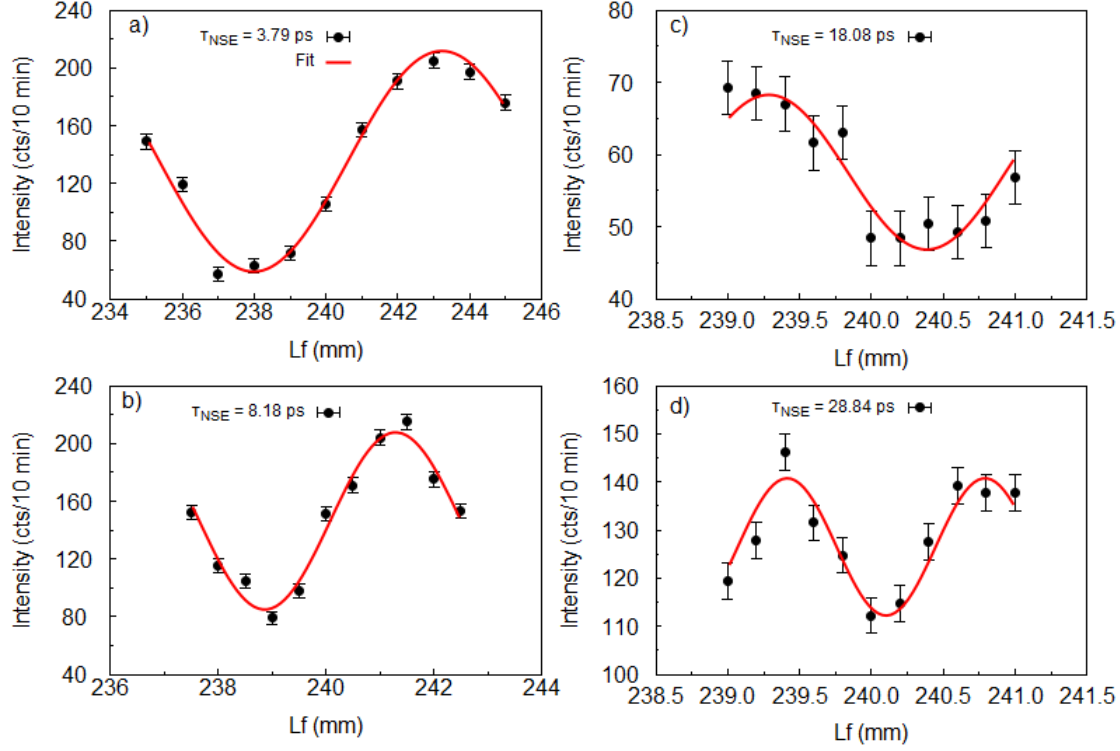
Pour les termes croisés  $H_{yz}$  et  $H_{zy}$ , avec  $i=y, j=z$  (or  $i=z, j=y$ )

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = \text{slope} \frac{\partial}{\partial q_j} \left( \frac{q_i}{|q|} \right) = -\frac{1}{2} \frac{\text{slope}}{|q|}$$

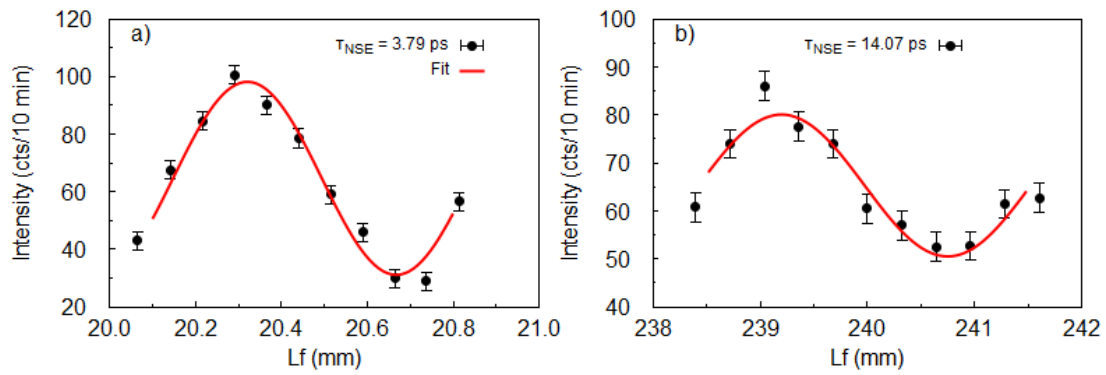
Les paramètres des équations sont tels que  $[\text{slope}] : (\text{meV} \cdot \text{\AA})$ ,  $[b] : (\text{meV} \cdot \text{\AA}^2)$  et  $|q|$  en  $\text{\AA}^{-1}$

**Annexe 10-6 :** Les mesures spin-echo sur IN22 à 300 K et 10 K. Ces figures présentent les mesures de l'intensité de l'écho de spin. Il y a aussi le fit de ce signal avec l'équation (4-54) du chapitre (4).

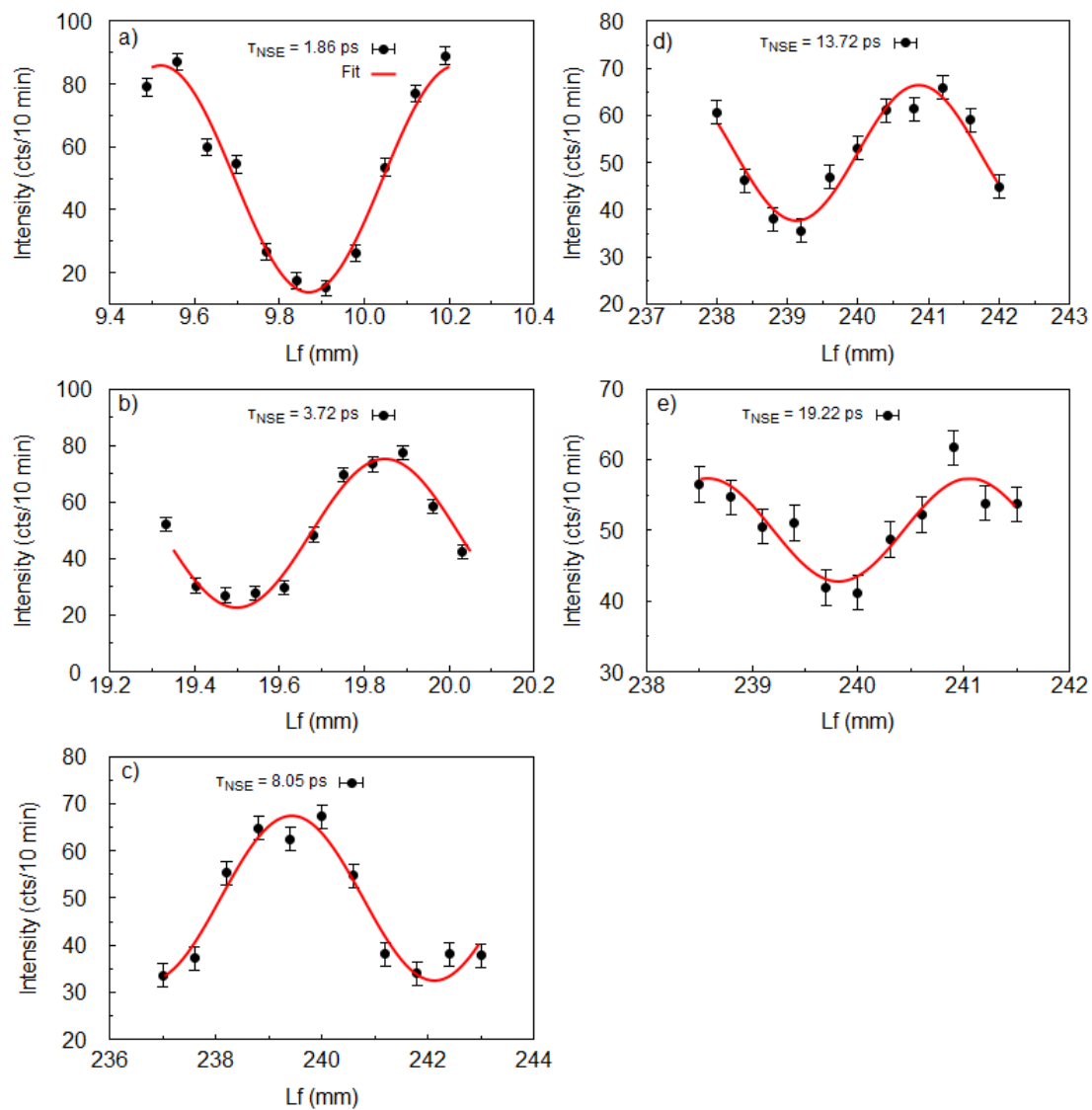
**Point  $q = (6 \ 0.143 \ 0.143) = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ , à 300 K**



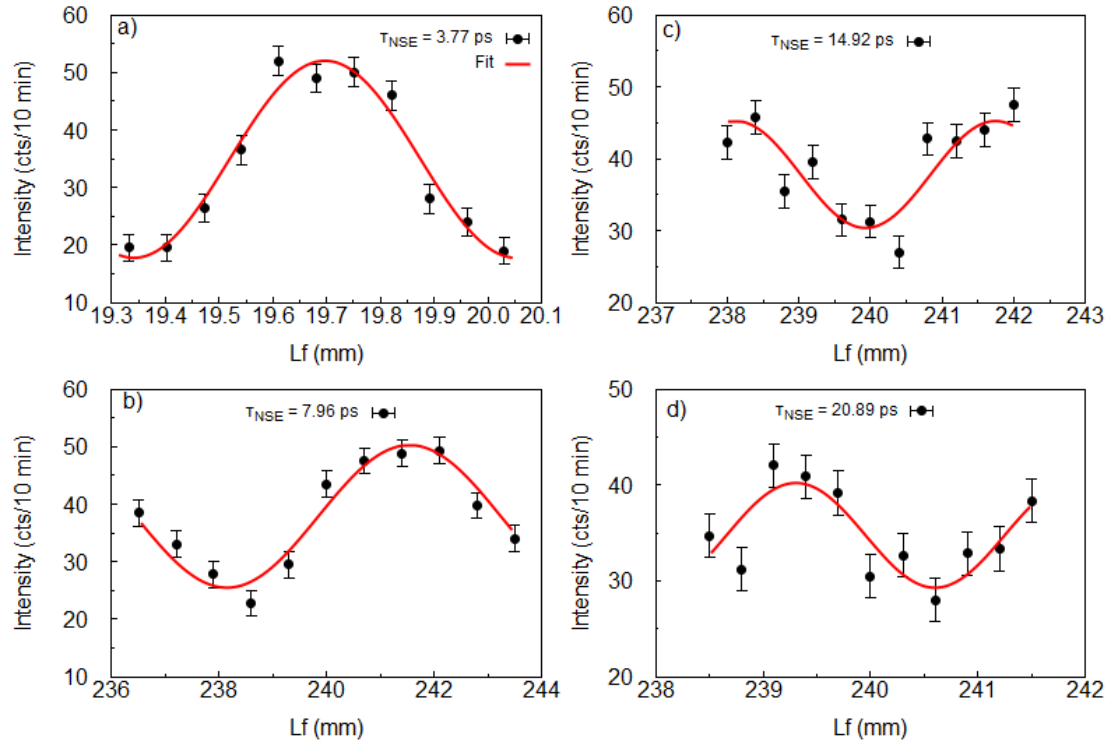
**Point  $q = (6 \ 0.24 \ 0.24) = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$**



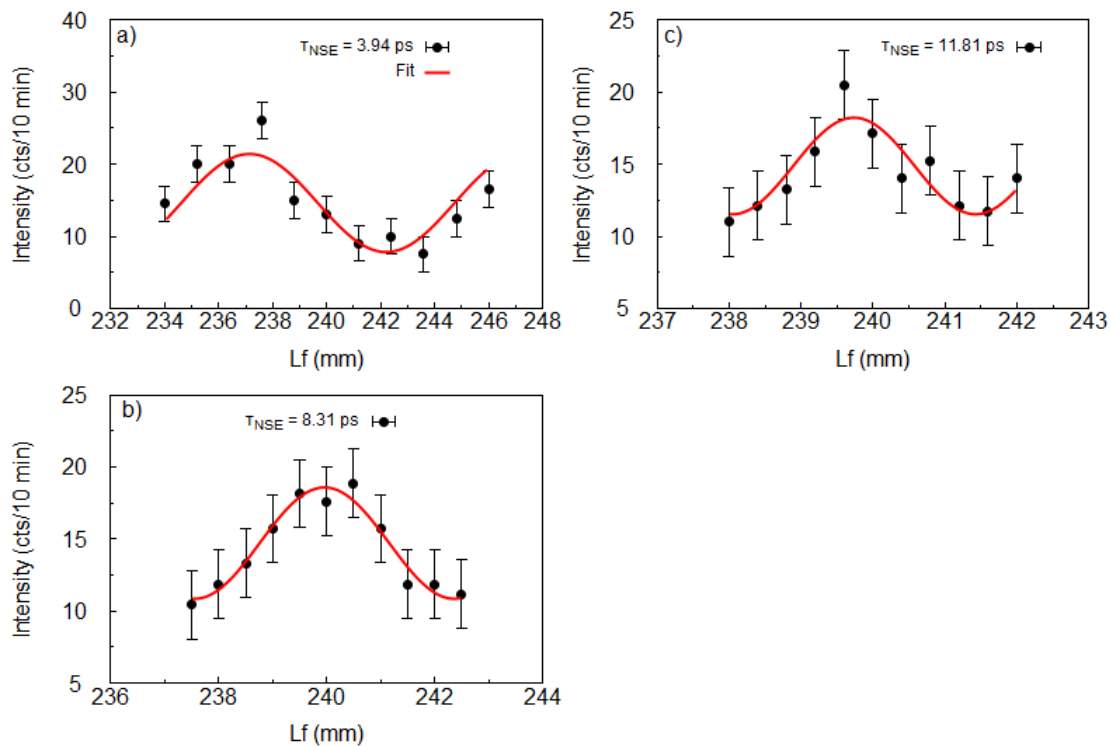
Point  $q = (6 \ 0.3 \ 0.3) = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , à 300 K



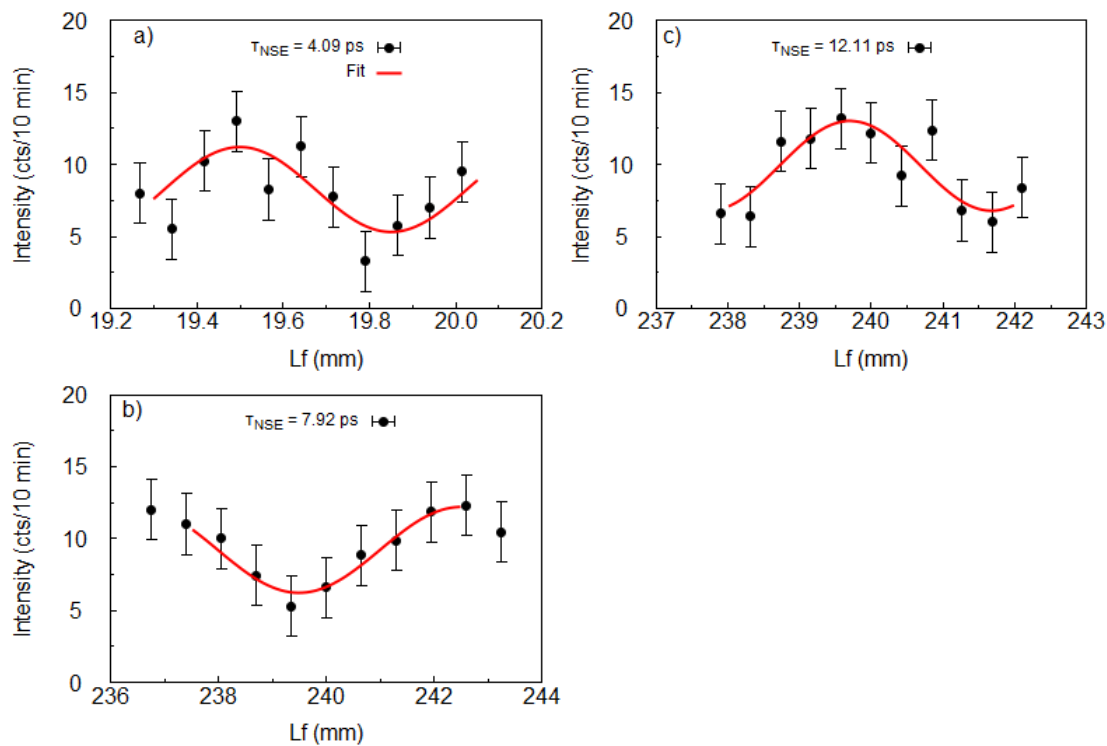
Point  $q = (6 \ 0.36 \ 0.36) = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , à 300 K



**Point  $q = (6 \ 0.143 \ 0.143) = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ , à 10 K**

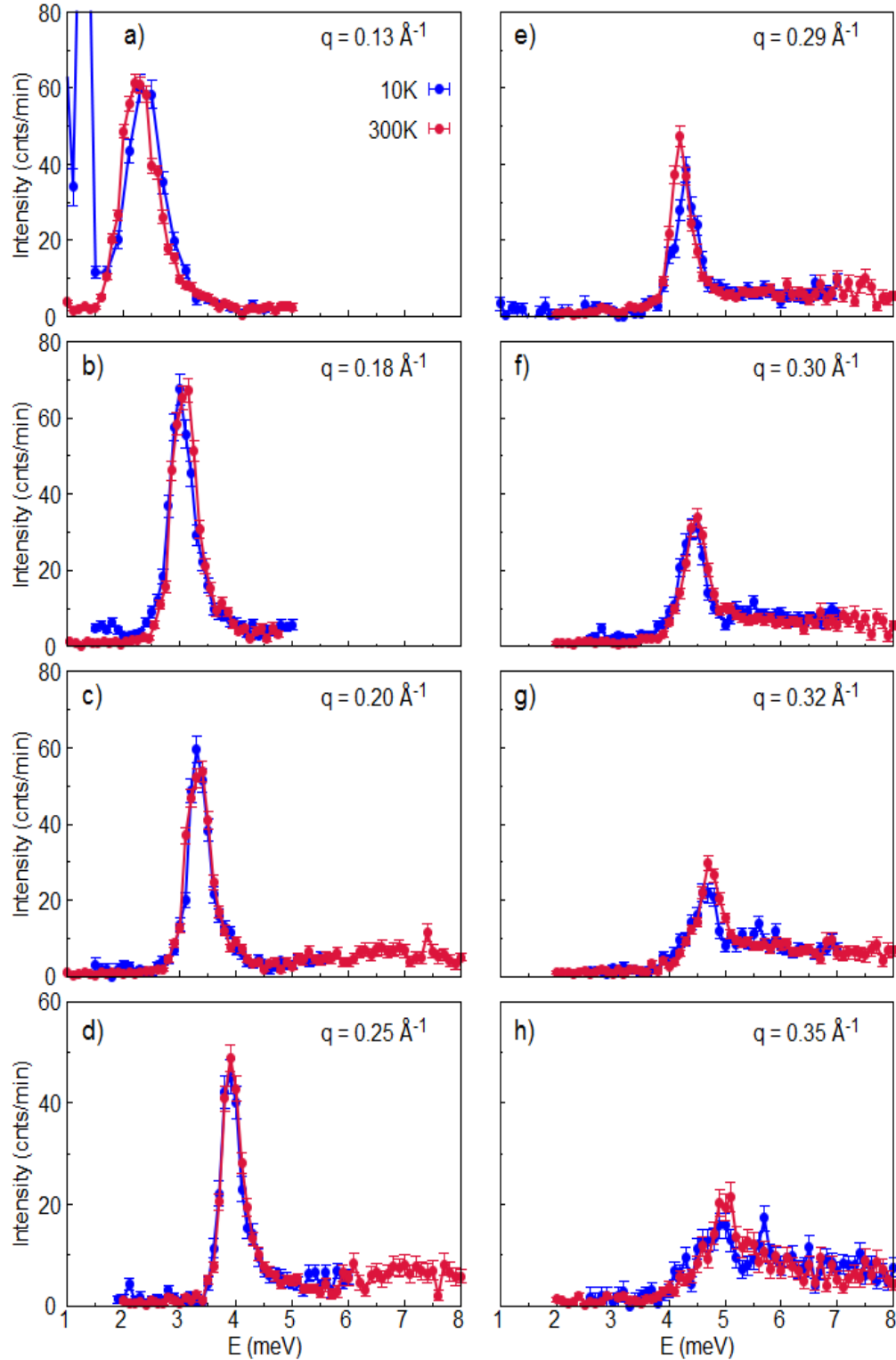


**Point  $q = (6 \ 0.3 \ 0.3) = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , à 10 K**



*Annexe 10-7 : Les résultats des mesures en température pour le clathrate*

Les résultats des mesures en températures 300 K (courbe rouge) et 10 K (courbe bleue) sur le clathrate d'or. Ces mesures ont été faites dans la configuration de haute résolution sur l'instrument 2T. Ici nous présentons nos mesures sur le mode TA se propageant dans la direction [011].



## 11. Chapitre

### La conductivité thermique avec le modèle phénoménologique

#### I. Introduction

Pour étudier le transport de la chaleur dans les matériaux il faut avoir une parfaite compréhension de la dynamique de réseau et notamment la propagation des modes de phonons. Car la compréhension de la conductivité thermique basée sur l'approximation du temps de relaxation de l'équation de Boltzmann nécessite de connaître les caractéristiques microscopiques des états de phonons, à savoir leur énergies, vitesses et temps de vie. Ces paramètres décrivant la dispersion des phonons ont été présentés dans le chapitre (3), puis le chapitre (10) nous avons montré que nous étions capables de les estimer expérimentalement. L'objectif de ce chapitre est de présenter notre modèle phénoménologique pour faire le lien entre ces paramètres sur la propagation des phonons et la conductivité thermique de réseau.

L'un des principaux freins à l'emploi de la formulation de Boltzmann concerne l'estimation du temps de vie des phonons et plus particulièrement pour les phonons acoustiques. Comme nous en avons discuté précédemment, la mesure expérimentale de ces temps de vie n'est pas triviale surtout dans des systèmes complexes. Il est tout de même possible de déterminer le temps de vie des modes acoustiques lesquels transportent la chaleur par les simulations de MD, comme nous l'avons présenté dans le chapitre (7). L'autre approche est expérimentale. Mais pour le calcul de la conductivité thermique il faut intégrer sur toutes les branches. Il faut donc connaître la dispersion et le temps de vie des modes sur toutes les branches. Seules nos mesures neutrons en très haute résolution spectrale ont permis de suivre l'évolution du temps de vie des phonons sur une branche de dispersion. Le modèle phénoménologique que nous présentons dans ce chapitre est différent de notre approche numérique avec la méthode GK-MD, du chapitre (8). Dans la méthode MD-GK nous n'avons pas besoin de déterminer le temps de vie des phonons, toutes les informations sur la conductivité thermique sont contenues dans le flux de chaleur.

Dans ce chapitre, nous tentons de confronter nos données microscopiques et macroscopiques de la chaleur spécifique et de conductivité thermique en utilisant tout d'abord les modèles usuels utilisés dans la communauté par les expérimentateurs. Cette approche ouvre la voie vers une meilleure compréhension des modes de vibration mise en jeu au sein des CMAs et sur la conductivité thermique.

#### II. L'équation de transport de Boltzmann

Les études sur le calcul de la conductivité thermique ont surtout été appliquées avec l'équation de transport de Boltzmann « *Boltzmann Transport Equation – BTE* ». Ce modèle implique les propriétés de dispersion des phonons sur chaque branche  $\omega(q)$ . Par conséquent nous trouvons une dépendance via la dispersion avec la vitesse de propagation ( $V_k = -\delta\omega/\delta q$ ), la chaleur spécifique ( $C_{ph}$ ) du mode et le temps de vie ( $\tau_k$ ) des phonons de la branche de dispersion. L'expression mathématique de ce modèle est donnée ci-dessous :

$$k_{ph} = \sum_{\text{état de phonon},k} C_{ph} v_k^2 \tau_k \quad (11-1)$$

L'utilisation de ce modèle permet de prédire la conductivité thermique à partir des paramètres relatant la propagation des modes. Il existe plusieurs voies pour obtenir à partir de ces paramètres sur la dispersion des phonons, la conductivité thermique. Dans la première méthode « *Boltzmann Transport Equation - Lattice Dynamic, BTE-LD* », les propriétés des phonons sont estimées par les calculs LD dans l'approximation harmonique. Il y a une seconde méthode nommée BTE-MD, dans ce cas les propriétés des phonons sont déterminées dans l'approximation anharmonique issue des simulations MD. Plusieurs auteurs ont combiné l'approche BTE avec les approximations harmoniques et anharmoniques issues des calculs pour prévoir la conductivité thermique. Ainsi A. J. Ladd et *al.* (1) ont fait une étude comparative sur des systèmes monoatomiques pour le calcul de la conductivité thermique par la méthode BTE-LD et les calculs MD-GK à basse température.

M. Omini et A. Sparavigna (2) (3) ont développé une méthode itérative pour résoudre la forme inélastique de l'équation BTE avec l'approximation du temps de relaxation assumant la dispersion élastique. Cette méthode a été appliquée pour prévoir la conductivité thermique de l'argon, du krypton. Dans leur méthode, M. Omini et A. Sparavigna développent les calculs LD avec les termes anharmoniques pour fournir les probabilités de diffusion à trois-phonons. Par la suite, D. A. Broido et *al.* (4) (5) (6) ont appliqué la méthode itérative de M. Omini et A. Sparavigna pour étudier la conductivité thermique de réseau dans le silicium et le germanium.

La méthode BTE-MD a été proposée par J. Ladd et *al.* (1). Leur méthode a ensuite été généralisée par McGaughey et Kaviani (7). Ils l'ont appliqué pour estimer la conductivité thermique dans l'argon, le silicium et le germanium.

Dans nos investigations, nous avons développé un modèle phénoménologique dans lequel les propriétés des phonons sont déduites à partir des mesures de diffusion inélastique des neutrons et complété avec les calculs LD. Ainsi nous allons extraire les termes nécessaires pour développer les paramètres  $C_v$ ,  $V_k$  et  $\tau_k$  dans l'équation (11-1). Puis avec l'équation de Boltzmann nous calculons la contribution par branche puis totale de la conductivité thermique de réseau de notre système.

### III. La chaleur spécifique dans les clathrates

L'approche couramment utilisée pour la modélisation des propriétés thermodynamiques comme dans les clathrates consiste à ajuster les courbes de  $C_p$ , par rapport aux mesures de conductivité thermique. Des études ont proposé de décrire la chaleur spécifique dans les clathrates en s'intéressant aux atomes hôtes et invités, référence aux travaux de K. Suekuni et *al.* (8) et M. A. Avila et *al.* (9). La modélisation implique que nous considérons les vibrations des atomes encapsulés dans les cages comme des oscillateurs harmoniques indépendants, *i.e.* décrits avec les fréquences discrètes d'Einstein. De plus nous tenons compte de l'anisotropie du mouvement (ellipsoïde) de ces atomes Ba dans les cages et sur les sites (6d) et (2a), pour rappel la structure du clathrate est décrite dans le chapitre 9. Par conséquent il y a trois températures d'Einstein pour chaque mouvement telles que :

- i. Pour les atomes Ba sur les sites (6d), ils introduisent deux températures. Une première température d'Einstein ( $\Theta E_1$ ) associée aux mouvements dans les plans médians des cages et une seconde température ( $\Theta E_2$ ) reliée aux mouvements des atomes dans la direction perpendiculaire.
- ii. Pour les atomes Ba sur les sites (2a) à l'intérieur des petites cages, le mouvement est plus isotrope. Et il est généralement considéré avec une seule température d'Einstein ( $\Theta E_3$ ).

Ces remarques sur les mouvements non-équivalents des atomes Ba dans les deux cages ont été observées avec les calculs LD. L'atome Ba sur le site (2a) a bien un mouvement isotrope. L'anisotropie des mouvements dans les plans médians des atomes Ba (6d) sont expliqués par les interactions entre Ba-Au et le désordre chimique sur le site (6d) des atomes Au. Au final, nous modélisons les ( $3N_{\text{atomes}}$ ) modes de vibrations, où  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes, tel que nous avons  $3 \times 8$  modes de vibrations d'Einstein pour les 8 atomes Ba. Les autres modes de cages sont définis avec le modèle de Debye et développés sur les dispersions des branches acoustiques. Puis nous faisons une normalisation en fonction de la température de Debye, en référence à l'annexe (11-1). La modélisation mathématique de la chaleur spécifique dans notre approche est définie par l'équation (11-2).

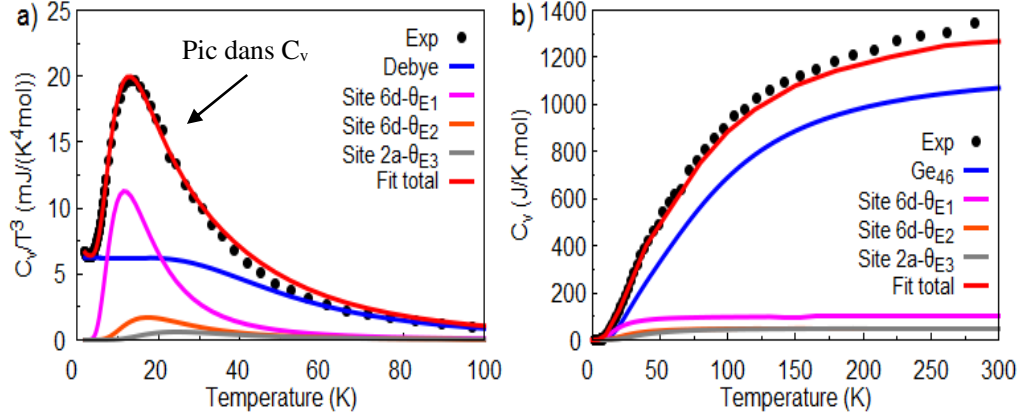
$$C_v = 9 * 46 * Na \text{ kB} \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} dx +$$

$$\left[ 2 * 6 * Na \text{ kB} \left( \frac{\Theta E_1}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta E_1}{T}\right)}{(\exp\left(\frac{\Theta E_1}{T}\right) - 1)^2} + 1 * 6 * Na \text{ kB} \left( \frac{\Theta E_2}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta E_2}{T}\right)}{(\exp\left(\frac{\Theta E_2}{T}\right) - 1)^2} \right]_{6d} + \quad (11-2)$$



$$\left[ 3 * 2 * Na kB \left( \frac{\Theta E_3}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta E_3}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta E_3}{T}\right) - 1\right)^2} \right]_{2a}$$

Dans la figure (11-1) nous présentons le calcul de la chaleur spécifique avec les différentes contributions qui sont les vibrations de la cage (Debye) et des atomes invités (Einstein). Cette figure montre clairement que les vibrations des atomes invités conditionnent le pic dans  $C_v$  (Figure 11-1-a).



**Figure 11-1 :** Étude de la chaleur spécifique dans la modélisation du clathrate d'or. a) Calcul de  $C_v/T^3$  avec les contributions de type Debye et Einstein. b) Calcul de  $C_v$  avec les contributions du système  $Ge_{46}$  et des modes d'Einstein que nous comparons aux mesures de  $C_v$  mesurée par le Groupe de S. Paschen à Vienne dans le cadre de notre collaboration. Dans le panel a), nous observons la contribution des modes d'Einstein à basse température. Mais à partir de 60 K,  $C_v$  suit un modèle de Debye donc dépendant des cages. Dans le panel b), Le calcul de  $C_v$  dans un modèle de cage vide  $Ge_{46}$  rend compte du réseau hôte dans  $C_v$  plus importante que le réseau invité avec des modes d'Einstein.

La contribution des atomes hôtes donne une valeur forte (5 mJ/K<sup>4</sup>.mol) et constante à  $C_v$  aux basses températures. Puis il y a une diminution de cette contribution laquelle conditionne le profil de  $C_v$  mesuré aux hautes températures. Les modes optiques de basse énergie correspondent notamment aux vibrations des atomes invités sur les sites (6d) et (2a).

Nous savons que la représentation par un modèle simple de Debye des atomes hôtes n'est pas réaliste. Pour affiner notre modèle nous avons décidé d'étudier le système  $Ge_{46}$ . Il s'agit de la même structure hôte que pour le clathrate d'or. Sauf que dans le système  $Ge_{46}$  il n'y a que des atomes de Germanium. La dénomination de cage vide indique que les atomes Ba dans les cages ne sont pas présents dans notre modèle atomique pour  $Ge_{46}$ . Ce système de cage vide a été étudié par les simulations atomistiques en utilisant VASP et PHONON. Notre objectif a été de modéliser la dynamique de réseau de la partie hôte d'un clathrate de type I. Ici nous nous intéressons aux calculs de la chaleur spécifique. L'introduction de notre calcul de  $C_v$  pour la cage vide  $Ge_{46}$  permet en sommant avec les contributions des modes d'Einstein correspondant aux atomes Ba (voir Equ. (11-2)) de rendre compte du profil de  $C_v$  en température (Figure 11-1-b). Nous voyons que ces modes invités sont actifs à basse température, mais qu'à partir de 100 K, le profil de  $C_v$  est défini en grande partie par la contribution de la structure hôte. D'ailleurs le profil de  $C_v$  à haute température du clathrate d'or est bien similaire à ce que nous avons calculé pour le système  $Ge_{46}$ . Dans cette comparaison de la figure (11-1-b), nous ne tenons pas compte des atomes d'or dans la structure hôte. Cela explique que la somme soit plus basse que les mesures.

Nous avons calculé  $C_v$  (VASP et PHONON) pour le clathrate d'or. Dans la figure ci-dessous nous comparons la mesure sur le clathrate d'or et nos calculs de  $C_v$  pour le clathrate d'or et de la cage vide  $Ge_{46}$ . Nous avons fait le calcul de  $C_v$  pour les deux modèles atomiques (ordonné-HS et désordonné-

LS) du clathrate d'or. Les courbes de  $C_v$  sont identiques dans les deux modèles atomiques du clathrate d'or, référence à la figure (11-2).

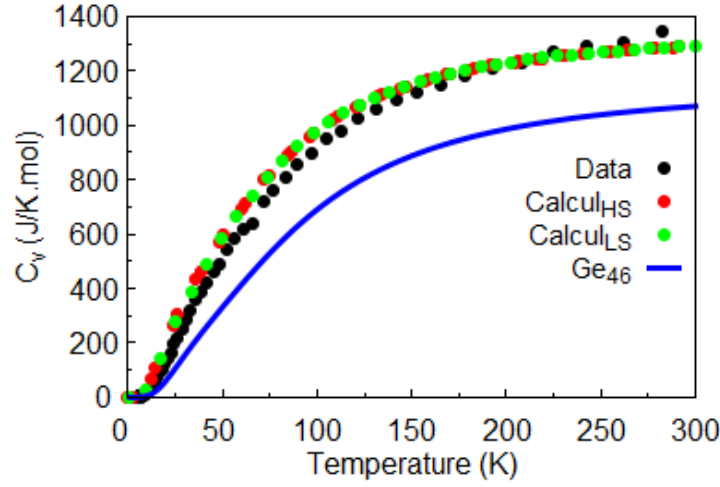


Figure 11-2 : Comparaison de  $C_v$  mesurée, puis par calcul (DFT – PHONON) pour les deux modèles atomiques et le système  $Ge_{46}$ . Nous ne voyons pas d'effet due au désordre sur le calcul de  $C_v$ .

En résumé la représentation par des oscillateurs indépendants des atomes invités par rapport aux atomes hôtes révèle le profil de  $C_v$  mesuré à basse température. Il s'agit d'une approche pertinente dans le cas du clathrate d'or. Aux températures hautes ( $> 100$  K) nous remarquons que les modes de vibrations de la structure hôte impliquent l'évolution de  $C_v$  mesurée. Le désordre chimique ne donne pas de changement dans le profil de  $C_v$ . Nos calculs rendent parfaitement compte de l'évolution de  $C_v$  dans le clathrate d'or, avec la comparaison de la mesure.

#### IV. Single Mode Relaxation Time

Notre modèle phénoménologique est basé sur le modèle « *Single Mode Relaxation Time – SMRT* », référence de M. Kaviany page 189 (10). Ce modèle décrit la réponse temporelle du système quand un mode est excité et que tous les autres modes ne le sont pas. Dans le modèle SMRT, il y a une approximation : chaque mode de phonon  $\omega_p$  a un unique temps de relaxation effectif :  $\tau_p = \tau_p(\omega_p, \alpha, T)$  représentant tous les mécanismes de dissipation de la chaleur. À la base de cette méthode, il faut définir ce terme de relaxation associé au temps de vies des phonons dans la direction de la dispersion du mode de propagation.

Dans le modèle SMRT, le flux de chaleur produit par un transfert du taux de population de phonons peut être exprimé par l'expression générale :

$$Q = \sum_{\alpha} \frac{1}{8\pi^3} \int E_p(q) \cdot U_p(q) f'_p(q) dq \quad (11-3)$$

Où  $E_p$  est l'énergie du phonon,  $U_p$  est la vitesse du phonon et  $f'_p$  est le gradient sur la distribution de phonon sur le mode. Pour les phonons, la somme sur  $\alpha$  indique les polarisations des modes (trois pour une maille primitive). Le plus difficile est de définir le terme  $f'_p$ . Dans l'approximation stationnaire, nous décrivons le terme de collision des phonons comme la dérivée de la distribution des phonons sur le mode en fonction du temps (sans force externe au système) pour un seul mode de phonon. Nous pouvons tout-à-fait admettre que la distribution des phonons sur le mode est seulement dépendant de la température. Ainsi nous pouvons introduire ce gradient de température et la variation de  $f_p$  par rapport à la température comme dans l'équation ci-dessous :

$$U_p \cdot \nabla f_p = \left. \frac{df_p}{dt} \right|_s = U_p \cdot \nabla T \frac{df_p}{dT} \quad (11-4)$$

Puis en réécrivant la distribution de phonon sur le mode en deux termes telle que :  $f_p = f_p^0 + f_p'$  où  $f_p^0$  est la distribution de phonon à l'équilibre et en assumant que la déviation  $f_p'$  est indépendante de la température, telle que :  $df_p^0/dT = df_p/dT$ . Le terme  $f_p'$  est le terme de perturbation sur la distribution de phonon. L'approximation du temps de relaxation en fonction des termes de collisions est simplement la variation de la distribution de phonon sur le mode divisé par le temps de vie des phonons :

$$\left. \frac{df_p}{dt} \right|_s = \frac{f_p^0 - f_p}{\tau_p} = - \frac{f_p'}{\tau_p} \quad (11-5)$$

Le temps de relaxation  $\tau_p$  décrit la réponse temporelle du système quand le mode est excité. Suivant les conditions que nous avons introduit sur les termes de distribution des phonons du mode, puis en substituant l'équation (11-5) dans (11-4) nous obtenons la déviation de la distribution de phonon sur le mode excité :

$$f_p' = -\tau_p \frac{df_p}{dT} U_p \cdot \nabla T \quad (11-6)$$

En prenant  $E_p$  (par unité de volume) qui est indépendant de la température que nous multiplions par le nombre de phonon à l'équilibre qui peuple le mode, puis en prenant l'intégrale de ce produit, nous calculons l'énergie totale du cristal  $\langle E_p \rangle$  (voir Equ. (11-7)).

$$\int E_p f_p^0 dk = \langle E_p \rangle \quad (11-7)$$

Dans une seconde étape nous introduisons la chaleur spécifique qui est calculée par rapport à l'énergie totale du système et que nous donnons pour un mode (voir Equ. (11-8)).

$$C_{v,p} = \left. \frac{d(E_p f_p^0)}{dT} \right|_V = E_p \frac{df_p^0}{dT} \quad (11-8)$$

Au terme de cette démonstration, si les équations (11-6) et (11-8) sont substituées dans l'équation (11.6), nous obtenons l'expression du flux de chaleur (voir Equ. (11-9)). Par la suite, la comparaison avec la loi Fourier, nous permet de déduire l'expression de la conductivité thermique (voir Equ. (11-10)).

$$Q = - \left( \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\alpha} \int c_{v,p} \tau_{v,p} \vec{U}_p \cdot \vec{U}_p dq \nabla T \right) \quad (11-9)$$

$$K_p = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\alpha} \int c_{v,p} \tau_{v,p} \vec{U}_p \cdot \vec{U}_p dq \quad (11-10)$$

Pour obtenir la conductivité thermique dans une direction, nous introduisons le vecteur unitaire  $\vec{s}$ , ainsi la conductivité thermique dans une direction est dépendante du produit scalaire de ce vecteur  $\vec{s}$  avec la vitesse de propagation des phonons, soit  $\vec{U}_p \cdot \vec{s}$  (voir Equ. (11-11)).

$$K_{p,s} = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\alpha} \int c_{v,p} \tau_{v,p} (\vec{U}_p \cdot \vec{s})^2 dq = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\alpha} \int c_{v,p} \tau_{v,p} U_{p,s}^2 \cdot \cos^2(\theta) dq \quad (11-11)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre les vecteurs  $\vec{U}_{p,s}$  et  $\vec{s}$ , il est commode dans quelques cas de faire un calcul dans l'hypothèse où la dispersion des phonons est isotrope. Ainsi l'intégration est faite sur le nombre d'onde par opposition au vecteur d'onde et nous appliquons l'équation  $dq = 4\pi\kappa^2 dq$ , et  $\cos^2(\theta) = 1/3$ . Cette démonstration mène à une expression de la conductivité thermique dans la direction de propagation des phonons (voir Equ. (11-12)).

$$K_p(T, q) = \frac{1}{6\pi^2} \sum_{\alpha} \int c_{v,p} \tau_{v,p} U_{p,s}^2 q^2 dq \quad (11-12)$$

Dans cette expression nous incluons les expressions pour  $C_v$  de l'équation. Pour la vitesse de propagation des phonons,  $\overrightarrow{U_{p,s}}$ , elle est extraite à partir de la branche de dispersion du mode. Le dernier paramètre est la durée de vie des phonons. Nous avons évalué la durée de vie des phonons à partir de la largeur intrinsèque des phonons que nous avons obtenus des données INS. La relation entre la largeur du phonon et sa durée de vie est présentée dans l'équation (11-13). Cette équation est définie par rapport à l'expression analytique d'un DHO employée dans la théorie pour définir l'excitation du phonon (5) (6).

$$\tau(\omega) = 2 * \frac{\hbar}{\Gamma(\omega)_{FWHM}} \quad (11-13)$$

Enfin nous déterminons pour une seule branche de dispersion, la contribution à la conductivité thermique de réseau d'un mode par une intégrale sur  $q$   $[0 : \pi/a]$  où  $a$  est le paramètre de maille (voir Equ. (11-14)).

$$\kappa_p(T, \omega(q)) = \sum_{\alpha} \int_0^{\pi/a} c_{v,p}(\omega(q), T) \tau(\omega) V_g^2 g(\omega) dq \quad (11-14)$$

Puis nous définissons la contribution totale des phonons dans la conductivité thermique par la somme des 3 contributions pour les modes acoustiques (1 LA + 2 TA). Ceci constitue une approximation car il est normalement nécessaire de considérer les  $3N_{\text{atomes}}$  branches de phonons pour le calcul total. Mais nous avons posé l'hypothèse que la contribution des branches acoustiques permettrait de donner une première indication sur la valeur de la conductivité thermique de réseau. Et les modes optiques ont une vitesse de propagation qui est très faible et leur contribution à  $\kappa_p$  est négligeable dans un premier temps.

### 1. Les modèles de dispersion pour le Germanium

En premier lieu nous avons étudié avec notre modèle phénoménologique, la conductivité thermique de réseau dans le Germanium et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il s'agit d'un échantillon pour lequel il y a de nombreuses références bibliographiques, comme le modèle de Debye (5), de M. G. Holland (7), *etc.* pour prédire la conductivité thermique. Il y a déjà des résultats expérimentaux pour ce composé sur la dispersion des modes de phonons en température à 80 K, voir la référence (11). Pour Ge nous pouvons tenir compte d'une dispersion isotrope. Dans les modèles, nous ne considérons pas la dépendance en température de la dispersion (12). Pour Ge, il y a beaucoup de modèles pour décrire la dispersion des modes. Nous avons décidé de présenter les principaux modèles.

**Modèle de Debye :** Pour les faibles énergies, le vecteur d'onde et l'énergie du mode sont proportionnels. Le modèle de Debye restreint la dynamique de réseau sur une branche. Ensuite il ne distingue pas les phonons de la branche TA et LA. Ainsi la vitesse de propagation est une moyenne sur les trois directions (voir Equ. (11-15)). Pour Ge les vitesses de propagation des phonons dans le régime linéaire sont de 5142 m/s et 3391 m/s pour  $U_{p,LA}$  et  $U_{p,TA}$  (11). La vitesse de propagation utilisée dans le modèle de Debye est la vitesse du son moyenne dans le matériau  $U_p = 3825$  m/s.

$$\frac{1}{U_p} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{U_{p,LA}} + \frac{2}{U_{p,TA}} \right) \quad (11-15)$$

**Modèle de Holland :** Dans le modèle de M. G. Holland les contributions des modes LA et TA des phonons sont séparées (13) et chaque branche de la dispersion est divisée en deux segments linéaires. Le changement de la pente (et ainsi des vitesses des phonons) est assumé arriver à la valeur de  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , comme il est observé dans les données expérimentales (11). Les vitesses des phonons  $u_{p,LA}$ ,  $u_{p,TA}$ ,  $u_{p,LA,0.5}$ , and  $u_{p,TA,0.5}$  sont respectivement égales à 5142 m/s, 3391 m/s, 4152 m/s et 678 m/s, où la valeur  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  se réfère au changement de segment donc à la dispersion. Le changement de la pente implique que  $u_{p,TA}$  n'est pas égal à  $u_{p,TA,0.5}$  dans le second segment, idem pour la branche longitudinale.

Enfin nous pouvons citer d'autres modèles numériques. Le modèle de la fonction sinus, où la relation de dispersion pour les phonons pour chaque direction est rapprochée par celle d'une chaîne

linéaire et monoatomique (14). Dans la même approche nous citons aussi le Modèle de Tiwari (15). Puis nous donnons le modèle de BZBC présenté dans le papier de J. D. Chung et *al.* (16).

Pour traiter le Germanium, notre modèle phénoménologique est basé sur les concepts présentés dans l'article de M. G. Holland à propos de la dispersion des modes. D'ailleurs ce modèle de M. G. Holland est en accord avec la conductivité thermique expérimentale de Ge. Il s'agit d'une solide référence notamment sur un autre aspect fondamental du modèle *i.e.* le temps de vie des phonons.

## 2. Le temps de vie des modes dans le germanium

L'utilisation d'un modèle rigoureux pour décrire la dispersion des phonons, n'est pas suffisante et parfois des limites sur la prédiction de la conductivité thermique sont rencontrées dans les modèles. Ainsi certains modèles ne permettent pas de prédire  $\kappa_{ph}$  à hautes températures. Ce constat est à rechercher dans l'expression du temps de relaxation. Bien que des expressions exactes pour les temps de relaxation puissent être développées (17), leur évaluation est extrêmement difficile à cause de la nécessité de caractériser l'ensemble des mécanismes qui contrôlent le temps de vie des phonons. Les expressions approximatives sont généralement basées sur des asymptotes à basse énergie (18) (13). Elles sont souvent appliquées sur toute la plage de température et d'énergie.

Dans l'ouvrage de M. Kaviani (10), les calculs des temps de relaxations sur les modes acoustiques pour différents modèles ont été comparés. Le fait le plus saisissant de ces résultats est la grande discontinuité dans le temps de relaxation du mode TA dans le cas où la dispersion de ce mode change significativement. L'explication est probablement à rechercher dans la discontinuité du modèle de la dispersion. Cet effet s'intensifie pour les hautes températures. Souvent la diminution de cette discontinuité de la dispersion permet de corriger le problème. De telles discontinuités sont aussi trouvées dans d'autres modèles sur le temps de vie (15) (19). Les temps de vie de M. G. Holland aux températures de 80 K ne présentent pas cette discontinuité.

À partir de nos mesures INS en haute résolution, il n'a pas été possible d'extraire une évolution réelle du temps de vie des phonons du mode TA dans le composé Ge. Sur ce constat nous avons choisi de prendre le profil du temps de relaxation pour notre modèle SMRT appliqué à Ge présenté dans les études de M. G. Holland (13). Dans l'article de M. G. Holland, le temps de relaxation dans Ge est dépendant de plusieurs processus pour lesquels nous pouvons définir une expression mathématique en fonction de  $\omega$  et T.

1. Il y a les conditions de bord du cristal, où  $V_s$  est la vitesse du son, le paramètre L est appelé la longueur de Casimir. Elle reporte la distance de libre parcours des phonons avant diffusion/émission par le bord du cristal :

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{V_s}{L.F} \quad (11-16)$$

2. Il y a les effets de défaut de masse atomique ( $\Delta M$ ) dans la structure :

$$\frac{1}{\tau_M} = A(\Delta M) \omega^4 \quad (11-17)$$

3. Les processus Normaux et Umklapp :

$$\frac{1}{\tau_{N,TA}} = B_T \omega T^4 \quad (11-18) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\tau_{N,LA}} = B_L \omega^2 T^3 \quad (11-19)$$

$$\frac{1}{\tau_U} = \frac{B_{TU} \omega^2}{\sinh(\omega)}, \omega_1 < \omega < \omega_2 \quad (11-20)$$

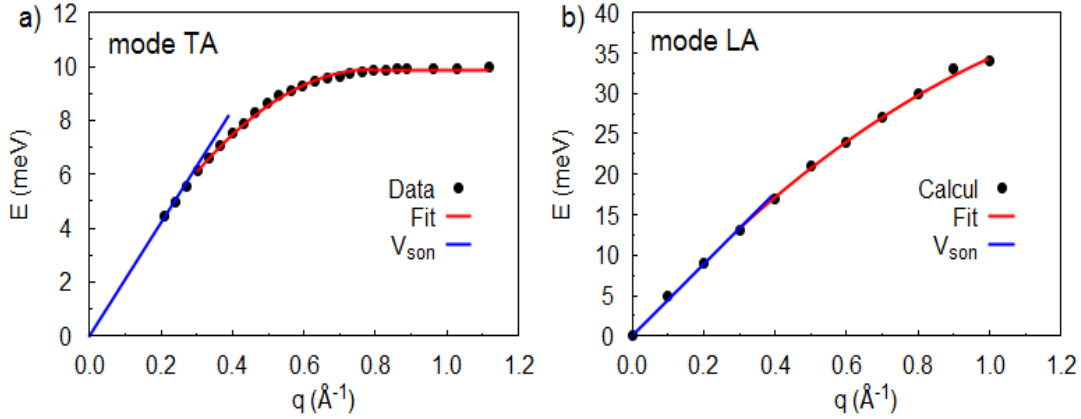
Dans le modèle SMRT nous devons prendre en compte tous les processus associés au temps de vie des phonons. C'est ainsi que nous définissons l'expression complète du temps de vie par la sommation de tous ces termes pour le mode TA (voir Equ. (11-21)) et pour le mode LA (voir Equ. (11-22)).

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{V_s}{L \cdot F} + A(\Delta M) \omega^4 + B_T \omega T^4 + \frac{1}{\tau_U} \quad (11-21)$$

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{V_s}{L \cdot F} + A(\Delta M) \omega^4 + B_L \omega^2 T^3 \quad (11-22)$$

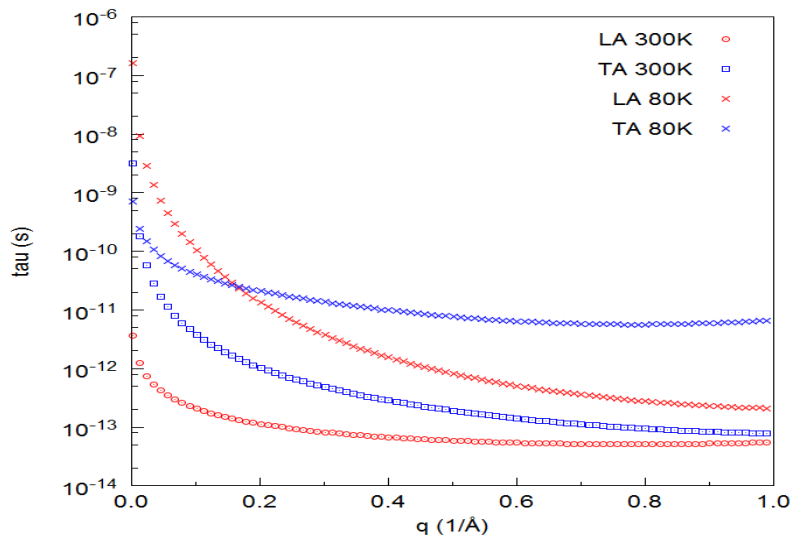
### V. Le modèle phénoménologique sur le Germanium

Sur le Germanium, nous avons fait des mesures INS. Avec notre modèle, nous étudions la contribution des modes LA et TA. Nous avons fait les fits des branches de dispersions des modes TA et LA que nous avons déduit de nos mesures (Figure 11-3-a) et par le calcul (Figure 11-3-b).



**Figure 11-3 :** Propagation des phonons et le fit de la dispersion à 300 K a) la branche TA mesurée, avec  $V_{son} = 3067$  m/s. b) la branche LA calculée, avec  $V_{son} = 4987$  m/s, en accord avec l'article de M. G. Holland (15), soient  $V_{son,TA} = 3391$  m/s et  $V_{son,LA} = 5142$  m/s.

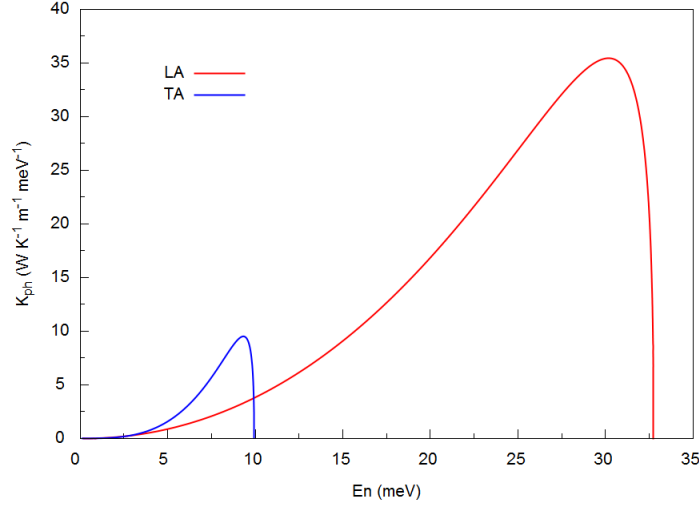
Dans la figure ci-dessous, nous présentons l'évolution du temps de vie des phonons sur les modes TA et LA dans le composé Ge pour 80 K et 300 K. Ce temps de vie est basé sur le modèle de M. G. Holland. Pour obtenir cette évolution de  $\tau$  en fonction de  $q$  (Figure 11-4) nous avons utilisé les expressions (11-21) et (11-22), avec les paramètres suivants :  $L = 2.40$  cm,  $F \sim 0.8$ ,  $A = 2.40 \times 10^{-44}$  sec<sup>3</sup>,  $V_s = 3825$  m/s,  $B_L = 2.5 \times 10^{-24}$ ,  $B_T = 2.5 \times 10^{-24}$  et  $B_L = 4.0 \times 10^{-15}$  extraite de la publication de M. G. Holland (13).



**Figure 11-4 :** Évolution du temps de vie des phonons sur les modes LA et TA pour les températures de 300 K et 80 K en fonction de  $q$  que nous avons introduit dans notre modèle SMRT. La comparaison de notre calcul à 80 K donne la cohérence avec le modèle de M. G. Holland (13).

En résumé nous avons estimé que les trois paramètres tels que la dispersion, le temps de vie et la chaleur spécifique sont essentiels pour calculer la conductivité thermique. À présent nous présentons les résultats de notre modèle de conductivité thermique, phénoménologique (SMRT), pour le composé Ge. Nous avons calculé la contribution pour les modes TA et LA.

Dans la figure (11-5), nous présentons la conductivité thermique par unité d'énergie des modes LA et TA pour Ge. Il s'agit de la contribution de ces modes à la propagation de la chaleur. Elle est fortement dépendante de l'énergie des phonons qui peuplent ce mode. Nous remarquons que cette courbe est croissante sur un large domaine en énergie qui correspond principalement au domaine à bas  $q$  donc au régime linéaire puis il y a une décroissance. Cette décroissance est due à la diminution de la vitesse de propagation des phonons dans cette direction. La valeur de la conductivité est nulle en bord de zone lorsque la vitesse de propagation est nulle.



*Figure 11-5 : Conductivité thermique dans Ge calculée pour les modes TA et LA avec notre modèle SMRT à 300 K. Deux régimes sont observés avec la croissance de la courbe correspondant à un régime linéaire puis la diminution car la dispersion est courbée.*

Dans le cas du composé Ge, il y a peu de modes optiques et par conséquent les branches acoustiques se propagent assez loin en énergie. La comparaison entre la branche LA et TA ci-dessus montre que si la branche est limitée dans le domaine ( $q$ ,  $E$ ) alors la contribution de ce mode dans la conductivité thermique sera réduite. Il s'agit d'une différence importante dans les courbes de dispersions entre un système simple comme Ge et les systèmes complexes comme le clathrate d'or. Dans ce dernier le régime linéaire est réduit du fait des modes optiques aux basses énergies.

Nous avons estimé la conductivité thermique totale du cristal par la somme des contributions des modes LA et TA. Pour calculer la valeur de conductivité thermique par branche totale, nous faisons l'intégrale de la conductivité thermique par unité d'énergie, en fonction de l'énergie sur la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. Nous comptons deux fois la contribution du mode TA car celui est dégénéré. En première approximation le temps de vie et la chaleur spécifique sont aussi identiques pour les deux modes TA.

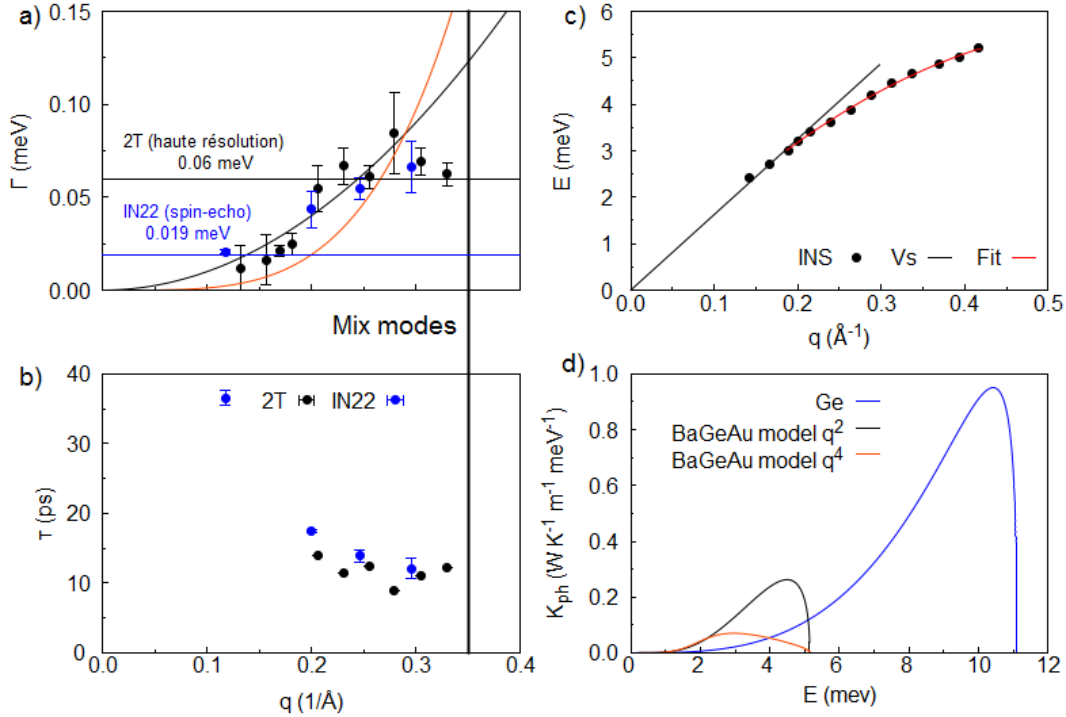
$$\kappa_{ph} = \kappa_{ph,LA} + \kappa_{ph,TA} + \kappa_{ph,TA} = 54.48 \text{ W/m.K} \quad (11-22)$$

Notre estimation de la conductivité totale est plus faible que la valeur extraite des mesures qui se rapporte à 62 W/m.K. Nous pensons que les modes optiques donnent une petite contribution dans  $\kappa_{ph}$ . D'ailleurs nous avons calculé la conductivité thermique pour le Germanium avec la méthode MD-GK. Notre simulation donne une conductivité thermique de 77 W/m.K, à 300 K. Dans la simulation MD-GK les contributions de tous les modes du réseau sont prises en compte. La partie des modes optiques est non négligeable. Néanmoins notre modèle permet de prédire une estimation raisonnable de la conductivité thermique de réseau dans le composé Ge. Par la suite l'enjeu sera de l'appliquer au clathrate d'or pour ainsi estimer la conductivité thermique de réseau dans cette phase complexe.

## VI. Le modèle phénoménologique sur le clathrate d'or

Sur la base de nos études théoriques et de nos résultats expérimentaux, nous avons appliqué notre modèle phénoménologique (SMRT) sur le clathrate d'or. Les éléments du modèle sont similaires à ce que nous avons introduit pour Ge. La dispersion de la branche TA a été fittée à partir de nos mesures INS.

Pour le clathrate d'or dans la configuration expérimentale en haute résolution, nous avons été capable d'estimer un vrai élargissement de la branche TA. Cet élargissement en fonction de  $q$  est présenté dans la figure (11-6-a). En plus notre étude en température a révélé que l'élargissement était peu dépendant de la température. Il y a néanmoins une évolution  $\tau(T)$  mais dans une faible proportion au regard de ce que nous attendons pour des processus à 3 phonons. De plus les calculs de dynamique de réseau harmonique sur le modèle avec du désordre ont permis de comprendre que cet élargissement était dû au désordre chimique dans la grande cage.



**Figure 11-6 :** La largeur intrinsèque, extraite de nos mesures INS et spin-echo, sur la branche TA dans le clathrate d'or et le fit de  $\Gamma_q(q)$  avec une dépendance en  $q^4$  (courbe orange) et  $q^2$  (courbe noire). b) Le temps de vie des phonons sur la branche TA extraite des mesures 2T et IN22. c) La dispersion de la branche TA dans le clathrate d'or appliquée dans le modèle SMRT. d) La contribution d'une branche TA, avec la conductivité thermique par unité d'énergie dans le Ge et le clathrate d'or. Dans celui-ci nous avons appliqué les deux évolutions de  $\Gamma_q(q)$  du panel a), toujours pour un mode TA. Pour Ge, nous avons divisé par un facteur 10, pour comparer avec le clathrate d'or. La réduction du régime linéaire plus une diminution du temps de vie rapporte la faible contribution des branches TA du clathrate.

Dans la littérature sur les modèles de temps de vie, il y a différent processus physiques décrivent. L'ouvrage de M. Kaviany (10) (page 195) présente très bien tous les processus et les modèles mathématiques associés. Sur la base de nos résultats et des modèles pour décrire le temps de vie des phonons, nous avons choisi deux modèles.

Le premier décrit la diffusion des phonons par les impuretés/isotopes donc au désordre. Ce modèle implique une dépendance du temps de vie  $\tau \sim \omega^{-4}$ , où une largeur en énergie  $\Gamma \sim \omega^4$ . Ce processus est défini par l'équation (11-23). De même une description avec une variation de  $\Gamma \sim \omega^2$  laquelle rend mieux compte de la variation de  $\Gamma$  extrait des mesures a été employée (Figure 11-6-a). Ce type de modèle se rapporte à des processus de diffusion pour ce qui concerne la dépendance en  $q$  et  $\omega$ . Nous rappelons



que le temps de vie des phonons du mode TA montre une très faible dépendance à la température, comme révélé par nos mesures spin-echo. Ainsi dans notre modèle (SMRT), nous avons posé que  $\Gamma$  était indépendant de la température. C'est ainsi que dans les équations (11-23) et (11-24) nous n'avons pas introduit de dépendance en température, mais seulement la dépendance de  $\omega$ .

$$\Gamma_{\omega}(\omega) = a_{\omega} * \omega^4; \Gamma_q(q) = a_q * q^4 \quad (11-23)$$

$$\Gamma_{\omega}(\omega) = b_{\omega} * \omega^2; \Gamma_q(q) = b_q * q^2 \quad (11-24)$$

Nous avons utilisé les expressions (11-23) et (11-24) pour fitter les points de nos mesures sur la largeur du mode acoustique. Nous avons travaillé le fit sur  $\Gamma_q(q)$  pour éviter les erreurs dans le fit tel que si  $q = 0$  alors  $\tau(q) \rightarrow +\infty$ , alors que  $\Gamma(q) \rightarrow 0$ . Par la suite nous estimons l'évolution de  $\tau(q)$  à partir du fit de  $\Gamma_q(q)$  et de l'expression (11-13).

Le fit de  $\Gamma(q)$  avec les modèles définis par les expressions (11-23) et (11-24) sont présentés dans la figure (11-6-a). Nous avons donné les limites sur nos données lesquels sont la limite instrumentale soit de l'instrument pour 2T en haute résolution et aussi pour IN22 en spin-echo. Et puis il y a la partie de la dispersion ou le mode acoustique et les modes optiques sont mélangés. Ainsi notre fit de  $\Gamma_q(q)$  s'appuie sur des points de mesures pour lesquels l'élargissement est clairement identifié et évalué en utilisant les mesures sur TAS (2T) et Spin-echo (IN22).

Dans la figure (11-6-c) nous présentons la dispersion de la branche TA, voir équation (10-4) du chapitre (10). Ainsi dans notre modèle SMRT, nous avons introduit les paramètres du temps de vie, la dispersion de la branche TA et de calcul de  $C_v$  pour calculer la contribution du mode TA à la conductivité thermique de réseau dans le clathrate d'or.

Les résultats de notre modèle SMRT sur le clathrate d'or et la comparaison avec le composé Ge pour un mode TA est très intéressante (Figure 11-6-d). La comparaison montre clairement que la capacité du mode TA dans la phase complexe est fortement diminuée à 300 K. Les causes sont la réduction de la vitesse de propagation des phonons sur la branche acoustique et aussi la réduction du temps de vie des phonons sur ce même mode.

Dans ce dernier cas la comparaison entre le modèle  $q^2$  et  $q^4$  montre la diminution de la conductivité du mode lorsque le temps de vie des phonons du mode diminue. Nous estimons une perte d'un facteur 3 sur la contribution de  $\kappa_{ph}$  du mode TA, si le mode a un élargissement noté  $\Gamma$  suivant  $q^4$ , par rapport à  $q^2$ . En résumé dans le clathrate d'or la réduction du régime linéaire et la réduction du temps de vie des modes acoustiques causés par la présence des modes optique de basse énergie limite la conductivité thermique.

## VII. Conclusion

À présent nous devons conclure notre chapitre qui sera également une conclusion sur notre étude de la dynamique de réseau et de la conductivité thermique dans le clathrate d'or. Nous avons démontré les effets qui permettent de rendre compte de la propagation des phonons. Notre modèle phénoménologique permet de tenir compte de la dispersion et du temps de vie des modes pour étudier leur importance sur la conductivité thermique dans ce système.

Le transport de la chaleur est principalement fait par les modes acoustiques lesquels sont des modes collectifs de grande longueur d'onde. Dans les CMAs comme le clathrate d'or, il y a des modes optiques de basse énergie. Les modes optiques sont caractéristiques des vibrations des atomes invités et de la structure locale en cage. Nous avons aussi souligné que la chaleur spécifique atteint très rapidement en température une limite. D'ailleurs, la présence des modes optiques décrit par des modes d'Einstein impliquent que la chaleur spécifique est peu dépendante de la température dans le clathrate d'or.

Ces modes optiques sont couplés avec la branche acoustique. Les vitesses de propagation des phonons optiques sont très faibles donc ils contribuent peu à  $\kappa_{ph}$ . De plus la présence de ces modes optiques implique que la branche acoustique n'est plus linéaire dans le domaine de couplage, avec une courbure de la branche de dispersion donc une diminution de la vitesse de propagation des phonons

acoustique et aussi une réduction du temps de vie des phonons à quelques dizaines de picosecondes. Ces effets sont clairement identifiés en bord de ZB dans la dispersion des phonons.

La conséquence du couplage acoustique-optique sur la propagation des phonons, puis sur la conductivité thermique est mise en avant avec ce modèle phénoménologique. La réduction de la vitesse et le temps de vie des phonons impacte nettement la capacité des modes acoustiques à propager la chaleur.

Dans le Germanium, nous voyons que le mode LA a une plus grande contribution que le mode TA, car la conductivité thermique en unité d'énergie de ce mode est plus grande. Et la dispersion de la branche a un domaine d'intégration en énergie plus grand, en plus le domaine linéaire étendu en  $(q,E)$ .

Le second point concerne le temps de vie. Le modèle montre que la contribution d'un mode TA est fortement réduite si les temps de vie des phonons de ce mode ont une décroissance en  $q^{-4}$  par rapport à  $q^{-2}$ . A priori un mécanisme lié au désordre dans la structure (chimique ou atomes/lacunes) serait observé dans ce clathrate d'or. Ce mécanisme a un effet plus fort sur la réduction du temps de vie et sur la conductivité thermique de réseau.

Les raisons que nous évoquons pour expliquer la faible conductivité thermique en lien avec la dynamique de réseau et la structure peuvent être étendues à d'autres CMAs. La structure avec une distribution de cluster et/ou de cages est toujours retrouvée, de même du désordre inhérent dans la structure. Nos investigations avec ce modèle phénoménologique sont les premières à montrer les effets du désordre et la réduction du temps de vie rend compte de la conductivité thermique de réseau.

## VIII. Bibliographie

1. **A. J. Ladd, B. Moran, W. G. Hoover.** Lattice thermal conductivity: A comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics. *Physical Review B*. 1986, 34(8), pp. 50-58.
2. **M. Omini, A. Sparavigna.** An iterative approach to the phonon Boltzmann equation in the theory of thermal conductivity. *Physica B: Condensed Matter*. 1995, Vol. 212(2), pp. 101-112.
3. —. Beyond the isotropic-model approximation in the theory of thermal conductivity. *Physical Review B*. 1996, Vol. 53(14), pp. 9064-9073.
4. **D. A. Broido, T. L. Reinecke.** Lattice thermal conductivity of superlattice structures. *Physical Review B*. 2004, Vol. 70(8), pp. 081310-4.
5. **D. A. Broido, A. Ward, N. Mingo.** Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials. *Physical Review B*. 2005, Vol. 72(1), pp. 014308-8.
6. **D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, D. A. Stewart.** Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Applied Physics Letters*. 2007, Vol. 91(23), p. 231922-4.
7. **A. McGaughey, M. Kaviani.** Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations: Part II. Complex silica structures. *International Journal of Heat and Mass Transfe.* 2004, Vol. 47, pp. 1799 – 1816.
8. **K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, T. Takabatake.** Cage-size control of guest vibration and thermal conductivity in  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Gex}$ . *Physical Review B*. 2007, Vol. 75(19), pp. 195-210.
9. **M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake.** Glasslike versus crystalline thermal conductivity in carrier-tuned  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$  clathrates (X= Ge, Sn). *Physical Review B*. 2006, Vol. 74(12), pp. 1251-09.
10. **Kaviani, M.** *Heat transfer physics*. s.l. : Cambridge University Press, 2014.
11. **G. Nilsson, G. Nelin.** Phonon dispersion relations in Ge at 80 K. *Physical Review B*. 1971, Vol. 3(2), pp. 364-369.
12. **Dove, M. T.** *Introduction to Lattice Dynamics*. s.l. : Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.
13. **M. G. Holland**. Analysis of lattice thermal conductivity. *Phy. Rev.* 1963, Vol. 132, pp. 24-61.
14. **Kittel, C.** *Introduction to solid states*. New York : 7th Edition Wiley, 1986.
15. **M. D. Tiwari, B. K. Agrawal.** Analysis of the Lattice Thermal Conductivity of Germanium. *Physical Review B*. 1971, Vol. 4(10), pp. 3527-26.
16. **J. D. Chung, A. J. H. McGaughey, M. Kaviani.** Role of phonon dispersion in lattice thermal conductivity modeling. *Journal of heat transfer*. 2004, Vol. 126(3), pp. 376-380.
17. **Ziman, J. M.** *Electrons and phonons*. s.l. : Oxford Univ. Press, 1960.
18. **J. Callaway.** Model for Lattice Thermal Conductivity at low temperatures. *Phy. Rev.* 1959, Vol. 113, pp. 1046-51.
19. **K. C. Sood, M. K. Roy.** Longitudinal phonons and high-temperature heat conduction in germanium. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993, Vol. 5(3), pp. 301-312.

Annexe 11-1 : La densité des états de vibration

La densité des états de phonons notée  $g(\omega)$  décrit la distribution en fréquence des modes normaux. Les fonctions thermodynamiques dépendent souvent de la fréquence du mode et pas du vecteur d'onde, c'est le cas de la densité totale des états des phonons. Elle est utilisée pour déterminer des propriétés comme la chaleur spécifique. La densité de fréquence des phonons des modes normaux  $g_p(q)$  ou  $g_p(\omega)$  convertit le nombre de phonons à un vecteur d'onde en fréquence. La conversion est directe pour les phonons acoustiques dans le régime linéaire, car la vitesse de phase est constante et tous les phonons contribuent de manière identique dans la chaleur spécifique. Le cas le plus simple pour décrire la dynamique de réseau est le modèle de Debye.

Dans le modèle de Debye, nous supposons que tous les états de phonons du système sont contenus suivant une seule courbe de dispersion linéaire telle que  $\omega(q) = V_m \cdot q$ . Ou  $V_m$  est une vitesse moyenne calculée à partir des vitesses de propagation des phonons sur les modes longitudinaux et transverses (20). Par la suite nous calculons le volume occupé par un état de phonon par l'équation (11-26), dans laquelle  $V = N \times V_A$  avec  $V$  est le volume du cristal,  $V_A$  est le volume de la maille  $V_A = a^3$ , avec  $a$  le paramètre de la maille cubique. Le facteur  $1/3$  correspond à la prise en compte de trois modes (1 longitudinale et 2 transverses). Dans la suite  $N \sim N_A$  est la constante d'Avogadro, pour ne considérer qu'une mole par maille. Puis nous calculons le volume d'un état de phonon comme le rapport  $(2\pi)^3$  sur le volume du cristal pondéré par le facteur  $1/3$ .

$$V_q = \frac{1}{3} \frac{(2\pi)^3}{V_A} \quad (11-26)$$

La densité d'état de phonon dans l'espace des  $\vec{q}$  se déduit aisément par  $\frac{dN}{dq} = \frac{a}{2\pi}$  donc pour un système 3D avec l'équation (11-26) décrivant le volume d'un état de phonon, que nous divisons par le nombre de mole, nous déduisons la densité des états de phonon dans l'équation (11-27).

$$\rho_{\vec{q}} = \left[ \frac{1}{3} \frac{(2\pi)^3}{N_A V_A} \right]^{-1} = \frac{3N_A V_A}{8\pi^3} \quad (11-27)$$

Toute quantité macroscopique,  $P$ , du système des phonons (énergie interne, chaleur spécifique, conductivité thermique, *etc.*) se détermine à partir de la somme discrète sur les états de phonons,  $\sum_{\vec{q}}$ , de la quantité équivalente microscopique de la fonction de l'état de phonon  $P(\vec{q})$ . Dans le modèle de Debye, la dispersion est isotrope dans l'espace des vecteurs d'ondes  $\vec{q}$ , ainsi nous pouvons réduire le calcul sur la somme des états de phonons par une intégrale en  $\vec{q}$ , pour décrire la fonction des états de phonons.

$$P = \sum_{\vec{q}} P(\vec{q}) = \int P(\vec{q}) \rho_{\vec{q}} d\vec{q} =$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^{q_M} P(|\vec{q}|) \rho_{|\vec{q}|} dq = \frac{3N_A V_A}{2\pi^2} \int_0^{q_M} P(q) q^2 dq \quad (11-28)$$

Nous décrivons cette fonction d'état par rapport au module de  $\vec{q}$ . L'intégrale sera calculée en fonction du module des  $\vec{q}$  dans la condition  $q < q_M$ . La limite supérieure,  $q_M$  est définie par rapport au nombre d'état que doit contenir cette sphère. Nous l'avons définie par rapport à la valeur de l'intégrale (voir Equ. (11-29)). Dans l'approximation de Debye,  $q_M$  est le vecteur d'onde de Debye (voir Equ. (11-30)).

$$3N_A = \int_0^{q_M} P(\vec{q}) \rho_{\vec{q}} dq = \frac{N_A V_A}{2\pi^2} q_M^3 \quad (11-29)$$

$$q_D = \left( \frac{6n\pi^2}{V_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (11-30)$$

Dans cette première partie nous avons fait nos calculs en fonction de  $q$ . De la dispersion, nous avons la relation entre  $q$  et  $\omega$ . Donc en utilisant la relation  $\rho(q)dq = \left(\frac{1}{v_g}\right) \rho\left(q = \frac{\omega}{v_g}\right) d\omega$ , nous déduisons la densité d'état des phonons en énergie telle que :

$$\rho_{\omega} = \frac{3N_A v_A}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_g^3} \quad (11-31)$$

Comme précédemment, le calcul de la fonction d'état implique de définir la borne supérieure sur  $\omega$  que nous notons  $\omega_D$ , il s'agira ici de la fréquence de Debye (voir Equ. (11-32)). Puis nous introduisons la température de Debye (voir Equ. (3-6)).

$$\omega_D = v_g \cdot \left(\frac{6n\pi^2}{v_A}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (11-32)$$

En résumé, l'approche de Debye est une première étape qui nous permet dans le cas du clathrate d'or de calculer les paramètres clés sur le calcul de l'intégrale de la fonction des états de phonons. En posant  $n = 54$  atomes dans la maille. Puis  $V_m$  est la vitesse de groupe moyenne et elle est égale à 19.09 meV.Å et le paramètre de maille est  $a = 10.805$  Å. Ainsi l'énergie de Debye est :  $E_D = 26.03$  meV et la température de Debye est de 302 K. Il est probable que ce modèle de Debye ne soit pas assez complet pour notre système complexe, car la dispersion des modes de phonons n'est pas linéaire jusqu'à  $E_D = 26.03$  meV. Comme nous l'avons remarqué sur les courbes de dispersion, il y a une courbure des branches acoustiques et il y a la présence des branches plates des modes optiques entre 7 meV et 26.03 meV. Le modèle de Debye relativise la propagation des phonons sur une seule branche de dispersion. Cette approche n'est pas pertinente pour les structures complexes, car le nombre des modes est important. Et la propagation des phonons est non-isotrope. La vitesse de propagation des phonons change pour chaque branche (deux transversales et une longitudinale), avec  $E_p = \hbar\omega = \hbar\omega_p$ . Par la suite la densité des états de phonons dans le modèle de Debye est donnée par l'expression telle que :

$$g(\omega) = \frac{4\pi q^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{u_p} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{u_p^3} ; u_p = \frac{d\omega}{dq} \quad (11-33)$$

Il est intéressant de développer l'expression de la DOS en fonction de  $q$  et pour une branche de phonon, la densité des phonons est donnée en  $q$  par :

$$g(q) = \frac{v q^2}{\pi^2 \nabla\omega(q)} \quad (11-34) \quad ; \quad \nabla\omega(q) = \frac{d\omega}{dq} \quad (11-35)$$

Nous ajoutons une condition de normalisation du calcul de la densité, pour cela nous introduisons une énergie de coupure. Cette condition pour une branche est définie avec l'expression (11-36) et la fréquence de coupure est notée  $\omega_M$ .

$$\int_0^{\omega_M} g(\omega) d\omega = N \quad (11-36)$$

Le facteur de normalisation doit être égal au nombre total d'états de phonons donnés par  $N = 3 \times N_{\text{atomes}} \times N$  où  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes dans la maille unitaire et  $N$  est le nombre de maille. En définitive, l'expression la densité des états de vibrations pour une branche en tenant compte de la normalisation sur tous les états de phonon est :

$$g(\omega) = \frac{3N}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{u_p^3} \quad (11-37)$$

### Annexe 11-2 : La chaleur spécifique

À partir de l'équation de  $C_v$  (voir Equ. (3-7)), il est intéressant de calculer les limites de cette intégrale. Aux très hautes températures,  $k_B T \gg \hbar \omega_D$  :

$$C_v(T \rightarrow \infty) = 9N_{\text{atomes}} N_A k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 dx = 9N_{\text{atomes}} N_A k_B \quad (11-38)$$

À hautes températures, la valeur de  $C_v$  est une constante qui correspond à la limite de Dulong et Petit (Figure 11-7). De l'équation (11-38), pour le clathrate d'or de type I,  $C_v(T \rightarrow \infty) = 1347 \text{ J/mol.K}$ .

Aux très basses températures,  $k_B T \ll \hbar \omega_D$ , l'intégrale est égale à 0.2578. La valeur de cette limite est aussi une caractéristique des clathrates de type I, car elle ne dépend que de  $N_{\text{atomes}}$  et  $T_D$  lesquels sont des constants pour les clathrates du même type (Figure 11-7-b).

$$C_v(T \rightarrow 0) = 2.32N_{\text{atomes}} N_A k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (11-39)$$

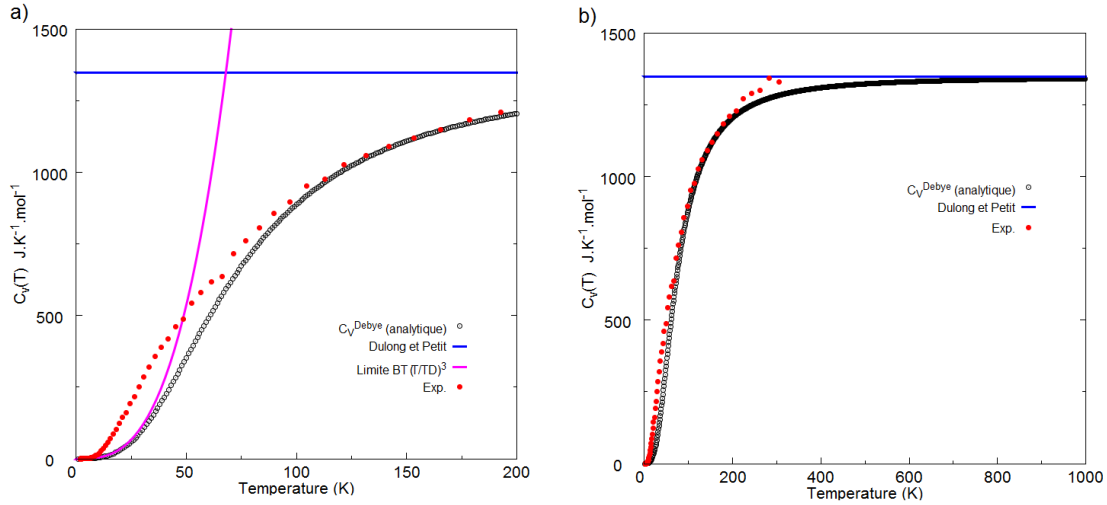


Figure 11-7 : Calcul de  $C_v$  avec le modèle de Debye pour le clathrate d'or que nous comparons à la mesure expérimentale. a) À basse température, la dépendance en  $T^3$  est reproduite. b) À haute température, le  $C_v$  calculé tend bien vers la valeur de Dulong-Petit pour les clathrates de type I.

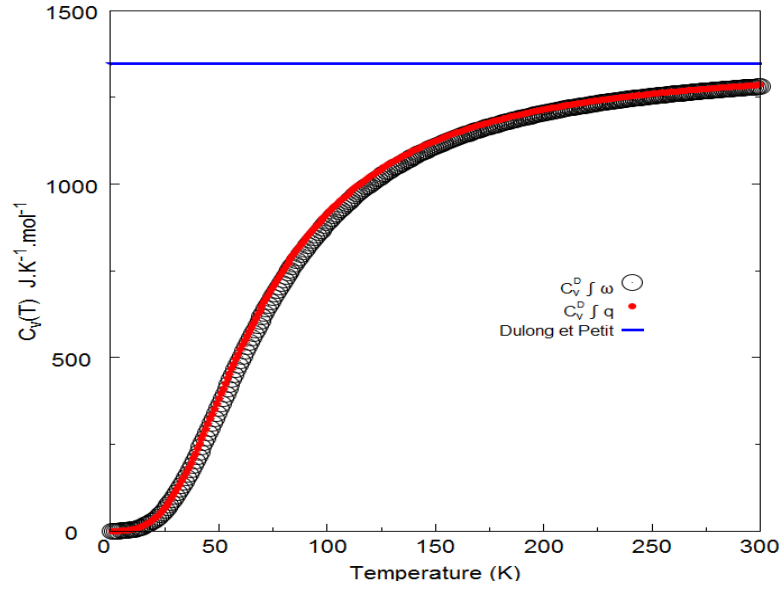
Nous avons calculé la chaleur spécifique donnée par l'équation (3-7) sur deux échelles, suivant les limites basse et haute de la température. Ainsi nous voulons rendre compte du comportement de  $C_v$ . La courbe avec les ronds pleins rouges correspondent à la mesure expérimentale, sur le clathrate d'or. La ligne bleue donne la limite de Dulong et Petit et la valeur est définie en référence à l'équation (11-38) pour le clathrate d'or. La courbe magenta donne la limite basse température (voir Equ. (11-39)). Dans cette limite à basse température, nous retrouvons la dépendance en  $T^3$  (Figure 11-7-a). Pour la suite le fait que  $C_v$  atteinte une limite constante très vite en température à 200 K suppose que la conductivité thermique est faiblement dépendante de  $C_v$  à haute température.

Les paramètres pour calculer  $C_v$  sont des paramètres microscopiques déterminés expérimentalement  $N_{\text{atomes}} = 54$ ,  $V_g = 19.09 \text{ meV.Å}$  et  $a = 10.805 \text{ Å}$  ( $T_D$  et  $\omega_D$  se déduisent des équations (3-6) et (11-32)). Le calcul de  $V_g$  est déduit de l'équation (11-40). La valeur de  $V_{TA}$  a été déduite du fit de la dispersion de la branche TA que nous avons mesuré. Et la vitesse de propagation des phonons  $V_{LA}$  a été déduite des calculs de dynamique de réseau.

$$\frac{3}{V_g^3} = \frac{1}{V_{LA}^3} + \frac{2}{V_{TA}^3} \quad (11-40)$$

Le calcul de la conductivité thermique des phonons est fait par une sommation sur les états de phonons. Il est possible de faire la somme discrète en vecteurs d'ondes,  $q$ . Dans ce cas nous pouvons faire le calcul sur la première zone de Brillouin. Cette approche sera également intéressante pour comparer sur les branches acoustiques, la contribution des modes TA et LA. Pour se convaincre que le calcul de l'intégrale en  $\omega$  ou en  $q$  donne le même résultat, nous avons étudié avec le modèle de Debye en utilisant la densité de Debye en référence aux équations (11-33) et (11-34). Avec le calcul de l'intégral sur le domaine  $q$  ou  $\omega$ , nous obtenons l'expression de la chaleur spécifique pour une seule branche (voir Equ. 11-41). Nous avons introduit le vecteur d'onde maximum de l'intégrale noté  $q_M$ . La cohérence dans les calculs des deux intégrales en  $q$  et  $\omega$  est correcte comme nous le montrons sur la figure (11-8) dans toute la gamme en température.

$$C_V(T) = k_B \int_0^\infty \left( \frac{V_g q}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{V_g q}{k_B T}\right) \rho(q)}{\left[ \exp\left(\frac{V_g q}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} dq = \frac{3 N_a k_B V_a}{2\pi^2} \int_0^{q_M} \left( \frac{V_g q}{k_B T} \right)^4 \frac{\exp\left(\frac{V_g q}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{V_g q}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} dq \quad (11-41)$$



*Figure 11-8 : Calcul de l'intégrale de  $C_V$  en fonction de la température en  $q$  et  $\omega$  avec le modèle de Debye appliqué au clathrate. La cohérence est observée et nous retrouvons la dépendance en  $T^3$  à basse température et  $C_V$  tend vers la limite de Dulong et Petit (courbe bleu) à haute température.*

## Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons étudié la dynamique de réseau dans les alliages métalliques complexes afin de comprendre les mécanismes qui contrôlent la conductivité thermique dans ces systèmes. L'intérêt de ce projet est lié à l'énergie dans la perspective d'une application de certains de ces systèmes pour la thermoélectricité et pour lesquels une faible conductivité thermique est une condition nécessaire.

Pour atteindre les objectifs dans mon projet de thèse, nous avons exploité deux approches pour améliorer nos connaissances sur les mécanismes de transport. D'abord, nous avons fait des expériences sur les grands instruments en utilisant la diffusion inélastique des neutrons et des rayons X pour l'étude des phonons. Dans le même temps les simulations atomistiques ont été faites pour étudier les modes de vibration, puis pour modéliser les mécanismes et enfin pour calculer de façon précise la conductivité thermique de réseau. Ces deux approches ont été exploitées avec succès sur deux systèmes, l'approximant  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$  de la phase décagonale  $\text{AlNiCo}$  et le clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40,3}\text{Au}_{5,25}$ .

Tout d'abord, nos investigations ont commencé par les mesures INS et IXS. En utilisant des montages hautes résolutions TAS pour les mesures des phonons, nous avons été capables d'extraire une valeur du temps de vie des modes acoustiques dans les systèmes complexes. Nous avons observé la réduction du temps de vie des modes acoustiques lorsque la dispersion n'est plus linéaire. Nous avons également observé un couplage des modes acoustiques avec les modes optiques de basse énergie qui sont reliés à la structure en cluster/cage dans les CMAs. Certains de ces systèmes montrent un profil amorti (DHO) dans la dispersion lorsque le couplage des modes est faible. Dans ce cas il y a un lien avec la faible symétrie, l'arrangement non périodique et local dans la direction de propagation des phonons.

Dans un second temps, les simulations ont permis d'améliorer notre compréhension sur la propagation des phonons dans les CMAs. Pour cela le développement des simulations de dynamique moléculaire classique a été un outil important. Elles permettent de tenir compte des termes anharmoniques et des effets de température qui sont des facteurs importants pour la propriété de conductivité thermique de réseau. De même, nous avons étudié les effets du désordre sur la dynamique de réseau. Les simulations sur les modèles présentant un désordre de structure ont permis de reproduire les mesures expérimentales des spectres de phonons. Nos simulations montrent que le désordre joue un rôle très important et explique la réduction du temps de vie des modes acoustiques dans ces systèmes. Dans le cas de l'approximant  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ , il s'agit d'un désordre atome/lacune lié à un taux d'occupation partiel de certains sites dans les clusters. Pour le clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40,3}\text{Au}_{5,25}$ , il s'agit d'un désordre chimique  $\text{Au/Ge}$ , et également d'un désordre lacune/Ba dans les cages. Les mécanismes liés au désordre de structure permettent de reproduire, dans les deux cas, la faible dépendance du temps de vie des phonons avec la température. Cette observation est en accord avec les mesures de conductivité thermique de réseau pour lesquelles, elles aussi, montrent une faible dépendance avec la température.

Dans la suite, nous avons complété la dynamique moléculaire avec la méthode de Green-Kubo pour calculer la conductivité thermique. Son utilisation sur une série de systèmes présentant une complexité croissante (Argon, Silicium, Germanium et  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ ) a montré que la méthode est robuste. Il s'agit d'un outil très performant pour calculer de façon précise la conductivité thermique de réseau. Cette approche purement numérique a été appliquée à un système complexe, l'approximant cristallin  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ . En définitive, avec la méthode MD-GK nous pouvons estimer la dépendance de la conductivité thermique avec la température.

Enfin nous avons développé un modèle phénoménologique intégrant les relations de dispersions et les temps de vie mesurés expérimentalement sur les branches acoustiques. Le modèle, nous permet de montrer que la réduction de la zone de linéarité dans la dispersion des modes et ajouté avec un temps de vie finie rend compte de la réduction de la conductivité thermique de réseau. La complexité de la structure limitant la zone de linéarité, est seulement approchée avec notre modèle par la comparaison entre le germanium et le clathrate d'or. Mais les effets sont déjà observés sur ces deux systèmes. Des



efforts sur le développement de ces méthodes sont en cours. Nous nous intéressons aussi aux modes optiques dans le calcul de la conductivité thermique, même si leurs contributions sont faibles.

Sur la base des résultats présentés dans ce manuscrit, une première perspective très intéressante est présentée par l'utilisation de la dynamique moléculaire classique et nMoldyn. Dans cette approche, nous pouvons d'une part travailler sur des modèles atomiques plus grands que ceux abordables par la DFT. Ainsi nous pouvons rendre compte du désordre dans la dynamique de réseau. D'autre part nous avons besoin de champ de forces pour décrire aux mieux les interactions atomiques. Nous n'aurions pas traité le désordre et les effets anharmoniques par la dynamique moléculaire classique sans les potentiels de paires semi-empiriques adéquates pour le système  $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ . La détermination de champ de forces est difficile pour de nombreux systèmes, mais il y a quelques méthodes pour obtenir un champ de force.

Le développement de ces potentiels analytiques, peut être fait par différentes méthodes comme : la méthode de « *Forces Matching* ». Où nous obtenons par les calculs précis de la DFT, les forces et l'énergie du système. Ensuite nous appliquons le Force-Matching pour comparer ces forces/énergie obtenues par les calculs sur les potentiels analytiques. Cette méthode peut être exploitée en utilisant le programme « *potfit* ». Il y a aussi la méthode « *Empirical pair structure refinement - EPSR* ». Elle utilise une simulation de Monte Carlo d'un système, pour corriger le potentiel d'interaction de paire avec comme référence les données de diffraction. Mais ces derniers n'ont jamais été utilisés dans les simulations de MD. À la suite du calcul du champ de force par l'une de ces méthodes, nous pouvons implémenter les potentiels obtenus dans les programmes de dynamique moléculaire.

Une perspective forte intéressante concerne les potentiels pour les CMAs, comme les clathrates. Il y a beaucoup de structures, où certains des atomes du cadre des cages sont remplacés par un troisième élément, par exemple (Ag, Au ou Ni) dans les clathrates de types I. En utilisant les potentiels déjà établis comme un point de départ, il est possible de définir les interactions et la dynamique de réseau pour les systèmes ternaires, en présentant un jeu de potentiels adéquat.

Dans cette voie, nous proposons de travailler sur les systèmes ternaires  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.6}\text{Au}_6$ ,  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  et aussi la structure  $\text{Ge}_{46}$ . Ainsi nous pouvons étudier la dynamique de la structure hôte, mais aussi des atomes invités. Nous pouvons également présenter les effets du désordre de structure (chimique, atomes/lacunes, *etc.*) sur la propagation des phonons et aussi sur la conductivité thermique.

Enfin nous pouvons généraliser la méthode MD-GK à toute une série de systèmes complexes. Et nous pouvons calculer de façon précise la conductivité thermique et sa dépendance à la température. Ainsi la comparaison avec les mesures macroscopiques devient très intéressante. Un travail est en cours pour réaliser une étude comparative dans divers réseaux pour le clathrate d'or afin d'estimer la conductivité thermique.

De ce fait nous imaginons une perspective d'amélioration de la propriété de conductivité thermique pour une application des clathrates en thermoélectricité.

Jusqu'à présent, les scientifiques ont surtout cherché à réduire l'énergie des modes. Ainsi, nous pouvons diminuer encore plus la partie linéaire de la dispersion des modes acoustiques et donc diminuer la conductivité thermique. C'est suivant ce principe que la phase  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  a été étudiée, car le fait de remplacer les atomes, Ni par Au, pouvait réduire les énergies de vibration des modes optiques. Sachant que l'atome Ba est un élément lourd lequel est positionné dans les cages, il contribue aussi aux modes optiques à basse énergie.

En perspective, nous proposons une nouvelle voie pour réduire la contribution des phonons dans la conductivité thermique. Nous pensons que le désordre de structure joue un rôle majeur pour réduire la conductivité thermique, d'ailleurs il s'agit probablement du mécanisme responsable de la faible conductivité thermique dans le clathrate d'or. Nos résultats indiquent que pour concevoir des clathrates présentant une faible conductivité thermique, deux grandeurs physiques devraient être optimisées : le transfert de charge entre l'atome invité métallique et les cages et le désordre de cage induit par une substitution atomique. Nous suggérons que la nouvelle réduction de la conductivité puisse être atteinte en formant dans le clathrate des super-réseaux où les cages ont des éléments invités différents auxquels nous associons des modes de Rattling. Puis une substitution partielle des atomes des cages peut représenter le désordre dans la structure hôte et encore limiter le libre parcours moyen des phonons.

Bien entendu, la structure du système doit remplir les conditions de la chimie, la règle de Zintl notamment.

Nos investigations ont impliqué le développement des méthodes de mesures sur les grands instruments. Nous avons souvent travaillé dans les limites de résolution, Il y a un gros travail sur le traitement des données expérimentales de diffusion inélastique des neutrons et des rayons X. Notre objectif était de rechercher des indications sur la dynamique de réseau. Nous avons étudié des paramètres difficilement mesurables comme le temps de vie. Ce travail important pour nos recherches constituera aussi une aide pour d'autres expérimentateurs, qui auront la volonté de faire des expériences sur ces instruments.

Nous proposons d'exploiter la technique du spin-echo sur les trois axes pour étudier le temps de vie des phonons dans les monocristaux en fonction de la température. Cette approche est complémentaire et plus adapté que la technique du trois-axes standard pour étudier le temps de vie des phonons. Des conditions sont nécessaires comme un échantillon de très bonne qualité et une bonne connaissance de la dispersion des modes ce-qui limite parfois sont exploitation. Nos premiers résultats sont très encourageants. La comparaison avec les calculs MD rend encore plus pertinent l'exploitation de la technique spin-echo pour étudier les phonons et donner une correspondance expériences-simulations sur la valeur et l'évolution du temps de vie des phonons.

En conclusion, nos résultats ont permis d'avancer sur l'observation, la compréhension et la modélisation des processus qui impliquent une faible conductivité thermique dans les CMAs. De façon générale, l'exploitation des expériences et des simulations permet de rendre compte de la dynamique de réseau dans les systèmes étudiés. Ainsi de nouvelles voies aussi bien expérimentales, numériques et scientifiques ont été proposées pour poursuivre les investigations sur les CMAs.

## **Annexes A : Les sections efficaces des neutrons**

Dans le tableau ci-dessous, nous présentons les longueurs de diffusion cohérente et incohérente notées  $b_{\text{coh}}$  et  $b_{\text{incoh}}$  respectivement. Nous avons également les sections efficaces en bars cohérente et incohérente. Ces données sont fournies pour différents éléments lesquels ont été utilisés dans ma thèse, à partir d'ouvrages de référence (1) (2). Nous rappelons que l'unité de la section efficace de diffusion présentée ici est le barn, soit équivalent à  $10^{-28} \text{ m}^2$ .

Z (numéro atomique)	Élément	Longueur de diffusion (fm)		Section efficace de diffusion (barns)	
		Cohérent $b_{\text{coh}}$	Incohérent $b_{\text{incoh}}$	Cohérent $\Sigma_{\text{coh}}$	Incohérent $\Sigma_{\text{incoh}}$
13	Al	3.449	3.447	1.404	0.0071
27	Co	2.78	2.50	6	5.04
28	Ni	10.3	0	17.8	4.8
32	Ge	8.1858	8.1959	8.37	0.09
56	Ba	5.28	5.22	3.42	-
79	Au	7.63	7.7	-	0.36

$\sigma_{\text{abs}} \text{ Au} = 98.65 \times 10^{-28} \text{ m}$ ,  $\text{Ni} = 4.49 \times 10^{-28} \text{ m}$ .

### **Bibliographie**

1. **Koester, L.** *Neutron Scattering lengths and fundamental neutron interactions*. s.l. : Neutron Physics Springer Tracts in Modern Physic, 1977.
2. **Sears, V.** Neutron scattering lengths and cross sections . *Neutron News*. 1992, Vol. 3 (3), pp. 26–37.

## **Annexes B :** Les constantes universelles

Dans le tableau ci-dessous, nous énumérons les principales constantes que nous avons utilisées dans ma thèse. Pour chaque constante physique, nous donnons la valeur et l'incertitude, le symbole de la constante lesquels sont définis dans toutes les équations développées dans ma thèse.

Nom	Symbole	Valeur	Incertainitude
Vitesse de la lumière	c	299792458 m.s <sup>-1</sup>	Valeur exacte
Permittivité du vide	$\epsilon_0$	8,854187817×10 <sup>-12</sup> F.m <sup>-1</sup>	Valeur exacte
Constante de Planck	h	6,6260693(11)×10 <sup>-34</sup> J.s	1,7×10 <sup>-7</sup>
Constante de Planck réduite	$\hbar$	1,054577168(18)×10 <sup>-35</sup> eV.s	8,5×10 <sup>-8</sup>
Charge élémentaire de l'électron	e	-1,60217653(14)×10 <sup>-19</sup> C	8,5×10 <sup>-8</sup>
Rayon de Bohr	$a_0$	$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,5291882108(18) \times 10^{-10}$ m	3,3×10 <sup>-9</sup>
Masse de l'électron	$m_e$	9,1093826(16)×10 <sup>-31</sup> kg	1,7×10 <sup>-7</sup>
Moment magnétique de l'électron	$\mu_e$	-928,476412(80)×10 <sup>-26</sup> J.T <sup>-1</sup>	8,6×10 <sup>-8</sup>
Rayon classique de l'électron	$r_e$	$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} = 2,817940325(28) \times 10^{-15}$ m	1,0×10 <sup>-8</sup>
Masse du neutron	$m_n$	1,67492728(29)×10 <sup>-27</sup> kg	1,7×10 <sup>-7</sup>
Moment magnétique du neutron	$\mu_n$	-0,9666236(45)×10 <sup>-26</sup> J.T <sup>-1</sup>	2,5×10 <sup>-7</sup>
Facteur gyromagnétique du neutron	$\gamma_n$	1,83247×10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>-7</sup>
Constante d'Avogadro	$N_a$	6,0221415(10)×10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>-7</sup>
Constante des gaz parfaits	R	8,314472(15) J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>-6</sup>
Constante de Faraday	F	$N_a e = 96484,3383(83)$ C.mol <sup>-1</sup>	8,6×10 <sup>-6</sup>
Constante de Boltzmann	$k_B$	$\frac{R}{N_a} = 1,380(66) \times 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>-7</sup>

# Liste des figures, tableaux et annexes

## Introduction

**Figure 0-1 :** Présentation des connections entre les concepts que nous aborderons dans ma thèse. L'objectif est d'étudier la fonction du système pour la thermoélectricité. Le matériau doit présenter une faible conductivité thermique, pour remplir cette fonction. Notre démarche s'appuie sur les expériences sur grands instruments (diffraction, INS et IXS) et les calculs (DFT et MD) pour trouver les liens entre la conductivité thermique (fonction) du système, sa structure et la dynamique de réseau qui le caractérise ..... 12

## Chapitre 1 : Dans la matière condensée : les systèmes complexes

**Figure 1-1 :** Empilements atomiques successifs dans un cluster de type G. Bergman (4) pour la phase  $Mg_{32}Zn_{49}$  ..... 17

**Figure 1-2 :** Empilements atomiques successifs dans un cluster de type A. L. Mackay (5)..... 17

**Figure 1-3 :** Empilements atomiques successifs dans un cluster de type A. P. Tsai (6), pour la phase  $Cd_{5,7}Yb$ ..... 17

**Figure 1-4 :** Diagrammes de diffraction d'un quasicristal obtenue par microscopie électronique (8), selon les axes de symétrie 2, 3 et 5. Nous retrouvons un spectre discret avec une symétrie 5 qui indique un ordre à longue distance ..... 18

**Figure 1-5 :** Modèle atomique de la phase quasicristalline i-Cd-Yb..... 19

**Figure 1-6 :** Les amas atomiques avec 33 et 55 atomes observés dans  $AlPdMn$  et  $AlCuFe$  (16)..... 19

**Figure 1-7 :** Le pavage de Penrose avec les tuiles et les règles d'assemblage avec la simple où la double flèches (17) ..... 20

**Figure 1-8 :** Chaîne de Fibonacci, quasicristal 1D, suivant  $X_{//}$  (équivalent à  $E_{//}$ ) et son approximant périodique suivant  $X_{//a}$ . Nous montrons qu'à partir d'un réseau carré 2D noté (X, Y) avec des surface atomique (trait verticaux), la coupe de ce réseau permet de générer l'approximant puis par projection la chaîne quasicristalline 1D (26)..... 21

**Tableau 1-1 :** Séquençage des objets (L et S) illustrant la suite de Fibonacci,  $F_n$ , avec le degré de l'approximant déduit de la séquence L et S.....22

**Figure 1-9 :** Présentation des approximants Al-Co, dont la complexité augmente dans cet ordre avec  $B2-AlCo$ ,  $Al_9Co_2$ ,  $Al_5Co_2$  et enfin  $o-Al_{13}Co_4$  (46). Les principales caractéristiques cristallographiques de la maille pour chaque système..... 25

**Figure 1-10 :** Petite cage composée d'atome Ge (gris) avec l'atome de Ba (bronze) au centre. Il s'agit de la cage du type dodécaèdre ..... 26

**Figure 1-11 :** Grande cage avec l'atome Ge (gris) et Au (jaune) et un atome de Ba (bronze). Il s'agit de cage du type tétradécaèdre..... 26

**Figure 1-12 :** Présentation des deux techniques utilisés pour la croissance de nos monocristaux : a) technique de Bridgman, pour le clathrate d'or (57), b) technique de Czochralski pour les approximants (58) ..... 27

**Tableau 1-2 :** Valeurs de diffusivité thermique obtenues pour différents alliages cristallins et quasicristallins (74) (75).....29

**Figure 1-13 :** Comparaison de la conductivité thermique sur plusieurs matériaux thermoélectriques. Les matériaux comme le clathrate  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  présentent une faible conductivité thermique et peu dépendante avec la température comme pour notre clathrate d'or que nous étudierons (80). ..... 30

## Chapitre 2 : La dynamique de réseau et les phonons

- Figure 2-1 :** Représentation de la chaîne linéaire à deux atomes par maille..... 36
- Figure 2-2 :** Courbe de dispersion sur une demi-période pour un réseau à 1 dimension avec deux types d'atomes, en référence au système de la figure (2-1). Nous avons deux régimes, acoustique à basse fréquence avec une vitesse de propagation élevée et une branche optique au-dessus..... 38
- Figure 2-3 :** Présentation des modes de vibrations et des mouvements atomiques. a) un mode acoustique, avec un mouvement en phase des atomes. b) un mode optique dans lequel les atomes ne sont pas en phase. La représentation est faite pour un système en 1 dimension à deux atomes (Figure 2-1), présenté dans l'ouvrage de M. Dove (2) ..... 39
- Figure 2-4 :** Représentation de la zone de Brillouin en 3 dimensions pour cfc (Zinc-blende), avec les points de hautes symétries  $\Gamma$ , L, K, X, U et W. La figure est présentée dans l'ouvrage de M. Lundstrom (3)..... 39
- Figure 2-5 :** Explication schématique du croisement pour deux branches de dispersion, l'une acoustique et l'autre optique. Si les deux courbes de dispersion partagent la même symétrie, la probabilité pour qu'elles se croisent sans se repousser tend vers zéro. Néanmoins, le degré de répulsion dépendra des détails du système. Il pourra varier d'une répulsion faible et donc très locale à une répulsion forte donc anti-crossing étendue. Si la répulsion est forte (anti-crossing étendu), les modes vont changer leur caractère d'origine à la suite de l'intersection. Par exemple, la branche basse aura un vecteur de polarisation acoustique jusqu'au point d'intersection et de plus en plus optique au delà. L'inverse sera vrai pour la branche haute..... 46
- Figure 2-6 :** Courbes de dispersion mesurées et calculées dans la phase icosaoédrique Zn-Mg-Sc et l'approximant périodique Zn-Sc. Les triangles remplis correspondent aux mesures des excitations acoustiques, tandis que les cercles gris correspondent aux excitations optiques. La courbe colorée correspond à la simulation de dynamique de réseau (41) (48). Il s'agit de l'une des premières études à montrer la cohérence des calculs avec des potentiels semi-empiriques pour calculer les courbes de dispersions dans des phases complexes ..... 51

## Chapitre 3 : Les phonons et la conductivité thermique

- Figure 3-1 :** Evolution de la chaleur spécifique du silicium en fonction de la température, avec le modèle d'Einstein (ligne en pointillée) avec la limite de Dulong et Petit et le modèle de Debye (ligne en trait plein)..... 58
- Figure 3-2 :** Conductivité thermique de réseau pour un monocristal de fluorure de lithium (14). Il y a trois effets qui limitent la conductivité thermique. Ce sont les effets d'interfaces, de défauts et les interactions phonon-phonon. Leur compréhension est importante pour comprendre le profil de la conductivité thermique en fonction de la température..... 62
- Figure 3-3 :** Illustration des interactions entre trois phonons avec les termes d'ordre 3 dans l'expression de l'énergie, avec  $\vec{G}$  est le vecteur unitaire de la maille..... 64
- Figure 3-4 :** Illustration des Interactions entre quatre phonons avec les termes d'ordre 4 dans l'expression de l'énergie, avec  $\vec{G}$  est le vecteur unitaire de la maille..... 64

## Chapitre 4 : Les expériences sur les grands instruments

- Figure 4-1 :** Représentation d'un spectromètre 3 axes (IN3, instrument à l'ILL) similaire à IN22. Nous voyons les 3 axes de rotation de l'instrument qui nous permet de mesurer une énergie d'échange entre les neutrons incident et l'échantillon suivant un vecteur d'onde  $\vec{Q}$ . Nous pouvons trouver plus d'information sur le site de l'ILL et sur l'instrument IN22 (6) ..... 80
- Figure 4-2 :** Analyseur PG002 sur 2T au LLB, avec 27 lames de graphites courbés en pyrolytique. Il a une mosaïcité de 30' et une petite distance interréticulaire,  $d_{m,\alpha} = 3.3535 \text{ \AA}$ ..... 81

<b>Figure 4-3</b> : Ellipsoïde de résolution sur un spectromètre TAS (IN3) simulée avec MFIT, pour un monochromateur et analyseur PG002 et $Q$ est la direction de propagation des phonons.....	83
<b>Figure 4-4</b> : Mesure INS sur le clathrate d'or à $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . L'effet 4D de la résolution de l'instrument est visible avec la longue trainée à droite du pic. En rouge le fit avec l'effet 4D.....	83
<b>Tableau 4-1</b> : Paramètres du spectromètre 3-axes, 2T au LLB, pour une configuration standard.....	86
<b>Figure 4-5</b> : a) Représentation de l'ellipsoïde de révolution $R(\overrightarrow{Q_{\text{long}}}, \overrightarrow{Q_{\text{trans}}})$ . b) la projection de l'ellipsoïde suivant la direction de propagation des phonons [011]. c) Projection de l'ellipsoïde suivant la direction de polarisation des phonons [100] et d) Projection de l'ellipsoïde en énergie.....	86
<b>Figure 4-6</b> : Calcul de la résolution en énergie sur 2T en fonction de la pente locale de la dispersion, avec afit. Le terme "LR" signifie « Low Resolution » et "HR" « High Resolution ». La résolution est bien meilleure pour les mesures de tous les points de la dispersion avec la configuration HR.....	87
<b>Figure 4-7</b> : Illustration de la précession de Larmor. Le vecteur de Polarisation $\vec{P}$ précesse autour d'un champ statique $\vec{B}_0$ . La polarisation montrera des oscillations dans le temps du fait de la précession	88
<b>Figure 4-8</b> : Prise de vue de l'aire expérimentale du spectromètre IN22 avec l'option ZETA, pour des expériences de spin-echo neutronique (16). Nous voyons bien les composants présentés sur le chemin des neutrons avec le monochromateur, la bobine 1, l'échantillon dans le cryostat, la bobine 2, puis l'analyseur et enfin le détecteur .....	91
<b>Figure 4-9</b> : L'ellipsoïde de résolution sur le spectromètre qui croise une dispersion dont la pente est non nulle. Il implique une dispersion des trajectoires des neutrons dans la zone de précession du bras 2. La solution impose une rotation d'un angle $\theta_f$ des faces de la zone de précession pour égaliser les parcours des neutrons dans cette zone .....	92
<b>Figure 4-10</b> : Schéma de l'option ZETA (16) avec les deux zones de précession, en référence à l'option sur le spectromètre IN22. Nous présentons les bobines statiques (C1, C2, C3 et C4), et les flippers dynamiques « coils » .....	93
<b>Figure 4-11</b> : Représentation d'un diffractomètre en temps de vol (IN6, instrument à l'ILL). Nous observons le parcours des neutrons avec les trois monochromateurs, les choppers, l'échantillon et enfin le détecteur. Nous trouvons plus d'information sur le site de l'ILL (19) .....	95
<b>Figure 4-12</b> : Dispositif de diffraction avec une source de rayons X-durs de type générateur haute tension. Il s'agit du dispositif à l'ILL que nous avons utilisé dans nos mesures de mosaïcité des échantillons .....	97
<b>Figure 4-13</b> : Schéma de la ligne de lumière ID28 à l'ESRF, avec le faisceau des rayons X en jaune. Les photons traversent les Post et Pre-monochromateurs, puis le monochromateur principal placé en backscattering, les miroirs, l'échantillon, puis les analyseurs et enfin le détecteur (24) .....	100
<b>Figure 4-14</b> : Résolution mesurée sur l'analyseur 2 de la ligne de lumière ID28 en configuration Si(121212) sur un plexiglas à 10 K. a) Nous montrons que le profil de cette résolution expérimentale est bien une pseudo-Voigt. b) Nous montrons le fit de la résolution. Nous estimons la largeur de la résolution en énergie est de 1.76 meV.....	102

## Chapitre 5 : Les simulations atomistiques

<b>Figure 5-1</b> : Vue d'ensemble des méthodes sur les simulations atomistiques pour étudier les modes de phonons. En complément nous donnons l'approximation de l'énergie de ces simulations (voir flèches). Nous présentons aussi les codes utilisés dans ma thèse et que nous associons aux conditions des calculs .....	106
<b>Figure 5-2</b> : Fonction d'onde ( $\Psi_{AE}$ ) et potentiel électronique ( $Z/r$ ) à $r$ , distance au noyau atomique et la pseudo-fonction d'onde ( $\Psi_{\text{pseudo}}$ ) et pseudo-potentiel ( $V_{\text{pseudo}}$ ).....	114
<b>Tableau 5-1</b> : Comparaison des hypothèses dans les simulations atomiques avec la méthode de dynamique de réseau harmonique et la dynamique moléculaire. Ce tableau montre que la dynamique	

moléculaire permet de simuler des systèmes très grands (beaucoup d'atomes) ce qui est nécessaire pour étudier les systèmes complexes et certaines propriétés comme la conductivité thermique de réseau. Nous voyons aussi les limites de l'approche harmonique. .... 120

**Figure 5-3 :** Graphe comparant dans l'espace et le temps, les simulations numériques, Nous avons les méthodes quantiques (DFT et MD), la MD classique avec le champ de force et les modèles continus ou mésoscopiques. Nous voyons que chaque méthode doit être utilisée pour étudier la dynamique par rapport à l'échelle de temps de cette dynamique et aussi de la taille du système..... 121

## Chapitre 6 : La phase décagonale AlNiCo et les approximants

**Figure 6-1 :** Monocristal de la phase décagonale d-AlNiCo avec les axes de symétrie (1)..... 125

**Tableau 6-1 :** Liste des différentes phases décagonales AlNiCo présentées dans la littérature..... 126

**Figure 6-2 :** Structure atomique de la phase quasicristalline d-AlNiCo projetée perpendiculairement à l'axe 10 (4). Les points noirs et gris dénotent les transitions métal Al-TM. Les larges points représentent les atomes dans la couche  $z = 0$  et les petits points pour  $z = c/2$ , voir référence de H. R. Sharma et al. (11)..... 126

**Figure 6-3 :** Pavage HBS et règles de matching (12). Il s'agit de l'arrangement entre le bateau, l'hexagone et l'étoile repéré dans la phase quasicristalline ..... 126

**Figure 6-4 :** Projection de la structure de la phase décagonale  $Al_{72}Ni_{20}Co_8$  perpendiculaire à l'axe  $c$  (8). Les cercles foncés et gris indiquent les concentrations des métaux de transitions assignés dans le petit domaine. Les lignes blanches indiquent le pavage HBS avec des arrêtes de 6.36 Å..... 127

**Figure 6-5 :** Réalisation optimale de la phase W-AlCoNi. Nous montrons seulement un plan à 4 Å composé d'une double couche atomique. Le diagramme supérieur montre que des tuiles HBS rouges et bleues décrivent l'ensemble du pavage rhomboédrique binaire. Les régions colorées en bleu sont les octogones dans lesquels il y a un flip d'atome d'une couche adjacente à l'autre (14)..... 127

**Figure 6-6 :** Images de diffraction de la phase d-AlNiCo (13), a) le faisceau d'électrons incident est parallèle à l'axe 10 et b) le faisceau d'électrons incident est perpendiculaire à l'axe 10. Nous retrouvons bien un spectre discret et cette symétrie 10 illustrant l'ordre à longue distance en référence au chapitre 1 ..... 129

**Figure 6-7 :** Échantillon monocristallin de la phase o- $Al_{13}Co_4$  a) pour les mesures INS, b) pour les mesures IXS. Ces deux échantillons ont été produits par la technique de Czochralski ..... 130

**Figure 6-8 :** Cluster PB « pentagonal bipyramidal », Al (violet) et Co (bleu)..... 131

**Figure 6-9 :** Cluster de jonction avec 3 atomes Al au centre du cluster, Al (violet) et Co (bleu) ..... 131

**Figure 6-10 :** Maille unitaire orthorhombique dans  $Al_{13}Co_4$  avec 102 atomes, 78 atomes pour Al et 24 atomes de Co de Y. Grin et al. (28)..... 131

**Figure 6-11 :** Projection du cluster PB dans le plan pseudo-quasipériodique, avec les trois couches atomiques ..... 131

**Figure 6-12 :** Plans pseudo-quasipériodiques (b,c) dans l'approximant cristallin o- $Al_{13}Co_4$ , la maille unitaire correspond aux rectangles gris, dans la structure atomique de Y. Grin et al. (28). a) plan F « flat » à (0, y, z) et b) plan P « puckered » à (0.25, y, z) ..... 132

**Figure 6-13 :** Plan pseudo-quasipériodique (a,c) dans l'approximant cristallin Y-AlNiCo du modèle de B. Zhang et al. (27). Le pavage présente des hexagones parallèles..... 133

**Figure 6-14 :** Comparaison des hexagones et de la décoration atomique dans la phase W-AlNiCo (14) (à gauche) et o- $Al_{13}Co_4$  (à droite). Les clusters sont situés aux sommets des hexagones ..... 133

**Figure 6-15 :** Plan quasipériodique F, du modèle avec les sites vacants, 2 sites vacants dans la maille primitive (rectangle noir) ..... 134



**Figure 6-16 :** Mesures de la conductivité totale et le calcul de la conductivité thermique associées aux électrons dans les trois directions cristallographiques et en fonction de la température. b) Estimation de la conductivité thermique de réseau des phonons dans les trois directions. Il s'agit des résultats expérimentaux de J. Dolinšek et al. (31) pour l'approximant cristallin  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Nous voyons une faible dépendance à la température pour  $K_{ph}$  notamment dans la direction b. .... 136

**Figure 6-17 :** a) Mesures de la conductivité thermique totale (courbes en nuage de points) et la conductivité électronique associée aux électrons (line solide), dans les trois directions cristallographiques et en fonction de la température. b) Estimation de la conductivité thermique de réseau des phonons dans les trois directions. Il s'agit des résultats expérimentaux d'A. Smontara et al. (32) pour l'approximant  $\text{Y-AlNiCo}$ . Dans ce système, nous voyons clairement une anisotropie et une dépendance de la conductivité thermique des phonons avec la température. .... 137

**Figure 6-18 :** Nous présentons la densité des états électroniques et les projections sur les orbitales pour l'approximant  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . Le minimum du pseudo-gap n'est pas au niveau de Fermi. Les orbitales s et p forment les bords du spectre électronique et les orbitales d pour la forte densité à -2 meV ..... 139

**Figure 6-19 :** Projections des états électroniques a) de l'aluminium, les orbitales s et p. b) pour le cobalt sur les orbitales s, p et d. Nous voyons un accord avec les observations de la figure (6-18). .... 140

**Figure 6-20 :** Distribution de charge électronique entre les plans atomiques que nous notons F et P. A droite, il s'agit de la structure. Nous voulons montrer l'interaction dans les cages de la chaîne Co-Al-Co. Nous pensons que cela explique la forte conductivité électronique dans la direction a ..... 141

**Figure 6-21 :** Distribution de charge électronique dans un plan F avec les pentagones, pour montrer la faible interaction du cluster avec l'atome Al en son centre ..... 141

## Chapitre 7 : La dynamique de réseau dans l'approximant $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ : expériences et simulations

**Figure 7-1 :** Potentiels de paires semi-empiriques oscillants pour les couples Al-Al, Co-Co et Al-Co, avec le rayon de coupure,  $r_c = 7\text{\AA}$  qui implique que le potentiel et sa dérivée sont nuls. Ces potentiels ont été utilisés pour  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ . .... 151

**Figure 7-2 :** Comparaison de la GVDOS de la dynamique de réseau avec la DFT et classique sur le modèle HS et les mesures expérimentales (11). Il y a un bon accord ..... 152

**Figure 7-3 :** GVDOS obtenue par une expérience sur TOF (11) et les calculs sur modèle HS de la GVDOS et pVDOS Al et Co. Les modes de vibrations à basse énergie concernent surtout Al. .... 152

**Figure 7-4 :** Courbe de dispersion de (400) et (402) mesurée sur un trois-axes (IN22 – ILL), en résolution standard ( $\Delta E = 1\text{ meV}$ ) donc correspond à la largeur des modes acoustique et optique.. 153

**Figure 7-5 :** Courbe de dispersion de (400) et (402), des calculs de dynamique de réseau avec les potentiels de paires semi-empiriques oscillants, sur le modèle HS, le calcul est convolué à une gaussienne de 1 meV (résolution). .... 153

**Figure 7-6 :** Intensités des pics de Bragg dans le plan de diffusion [100]-[001] calculé pour le rayonnement X. Les aires des points sont proportionnelles au facteur de structure élastique nucléaire. Nous observons une grande différence dans l'intensité des pics entre la direction pseudopériodique (qx) et pseudo-quasipériodique (qz), parce que la série de plans (P et F) diffractent selon  $q_x$ . .... 153

**Figure 7-7 :** Comparaison de la dispersion des phonons (400)-(402) entre la simulation de dynamique de réseaux (classique) sur le modèle (HS) avec (courbe en couleur) et les mesures expérimentales (TAS) avec (points). Les lignes verticales sont des spectres des phonons à q constants représenté dans la figure (7-8) panels d), e) et f). Ligne continue noire est le bord de la 1<sup>er</sup> zone de Brillouin ( $0.43\text{\AA}^{-1}$ ). .... 154

**Figure 7-8 :** Comparaison des spectres des phonons, (400)-(402) entre les mesures INS et les simulations LD sur le modèle (HS) dans la direction pseudo-quasipériodique ( $q_z$ ). Les spectres calculés ont été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution de l'instrument en ces points de mesure. .... 154

- Figure 7-9 :** Comparaison de la courbe de dispersion, (400)-(206) dans la direction de basse symétrie, les points de mesures et le calcul LD sur le modèle (HS) classique avec la courbe en couleur, pour la structure de haute symétrie (HS). Les lignes verticales sont les spectres des phonons à  $q$  constants représentés dans la figure (7-10). La ligne continue noire est le bord de la 1<sup>er</sup> zone de Brillouin ( $q = 0.46 \text{ \AA}^{-1}$ )..... 155
- Figure 7-10 :** Le changement de profil dans cette direction de basse symétrie, a) Gaussien et b) DHO. Ici nous avons fait le fit (en rouge) du phonon avec une fonction Gaussienne (a) et une fonction Lorentzienne (b) ..... 156
- Figure 7-11 :** Comparaison sur des spectres de phonons(400)-(206) entre les mesures INS et les simulations dans la direction de basse symétrie. Les spectres calculés ont été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution de l'instrument en ces points de mesure..... 156
- Figure 7-12 :** Comparaison à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  avec le calcul LD pour les deux modèles, ordonné (HS) et désordonné (LS) ..... 157
- Figure 7-13 :** Comparaison sur la dispersion pour la structure avec du désordre (courbe en couleur) et les points de mesures INS..... 157
- Figure 7-14 :** Courbe de dispersion dans la direction  $[0.177 \ 0 \ -1]$ , les points de mesures et le calcul LD classique avec la courbe en couleur, pour le modèle (HS). Les lignes verticales sont des spectres phonons à  $q$  constants représentés dans la figure (7-15) avec les panels a) et b). La ligne continue noire est le bord de la 1<sup>er</sup> zone de Brillouin ( $0.44 \text{ \AA}^{-1}$ ) ..... 158
- Figure 7-15 :** Mesures INS et calculs classiques. Pour les panels a), b), c) calcul est convolué par une Gaussienne. d) Mesure INS et calcul LD classique sur la structure avec du désordre et sans convolution. La courbe rouge pour le mode acoustique et bleu pour l'optique dans les panels b), c) et d) ..... 159
- Figure 7-16 :** Résultats de l'analyse avec RESTRAX, sur deux courbes de dispersion (400)-(402) et (400)-(206). Nous présentons les facteurs de structure dynamique (DSF) et la largeur du mode acoustique (FWHM)..... 160
- Figure 7-17 :** Calcul à 300 K : a) GVDOS et b)  $S(\vec{Q}, \omega)$  à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  dans la 1<sup>er</sup> direction de basse symétrie: Dans les deux courbes, nous montrons les mesures (noir), le modèle ordonné (HS) (bleu) et avec du désordre (LS) (rouge). Les calculs sont convolués par une fonction Gaussienne (1 meV).... 161
- Figure 7-18 :** Calcul des déplacements atomiques (MSD) a) comparaison sur la structure (HS) (trait fin) et (LS) (large bande). b) Les déplacements dans la structure (LS) pour des atomes Al (gris) et Co (bleu) et puis deux atomes Al placés près des sites vacants (noir et orange) qui sont responsables de la pente dans la MSD totale dans le modèle (LS) sur la figure de gauche..... 162
- Figure 7-19 :** Spectres  $S(\vec{Q}, \omega)$  en température sur IN22 a) direction de haute symétrie  $q = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ , b)  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , 2<sup>nd</sup> direction de basse symétrie. c) à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , 1<sup>ère</sup> direction (400)-(206). d) Les résultats de la MD, facteur d'échelle = 0.6 sur y pour comparer avec les mesures à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , où (3.79 0 0.7), une convolution avec une Gaussienne de 1 meV pour le calcul sur le modèle (LS). ..... 163
- Figure 7-20 :** Calcul au point  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  à 300 K: a)  $S(\vec{Q}, \omega)$  en fonction température. b) la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  à 300 K courbe noire et le fit avec le modèle DHO simple (courbe rouge) ..... 164
- Figure 7-21 :** Analyse de la fonction  $f(\vec{Q}, t)$  au point  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  à 100K et 300K pour les deux modèles (HS) et (LS). Nous observons une dépendance du temps de vie des phonons avec la température pour le modèle (HS), ce qui n'est pas le cas pour le modèle (LS) avec le désordre ..... 165
- Figure 7-22 :** Evolution du temps de vie des phonons en fonction de la température pour les deux modèles (HS) et (LS) a)  $q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  et b)  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , pour les modes de phonons se propageant dans la direction (400)-(206). Nous observons que  $\tau$  évolue peu pour le modèle (LS) par rapport au modèle (HS). D'ailleurs cette observation est surtout montrée dans le panel b) ..... 166

<b>Figure 7-23 :</b> Comparaison pour les deux modèles (HS) et (LS) par le calcul, a) la densité des états de vibrations. b) le taux de participation des atomes sur les modes de vibrations. Nous observons des états de vibrations avec un PPR faibles pour des énergies entre 8 et 10 meV.....	167
<b>Figure 7-24:</b> Projection des modes propres calculés dans le plan F pour les deux modèles En haut à gauche) modes acoustiques, modèle (HS), En haut à droite) modes optiques à 10 meV, modèle (HS), En bas à gauche) modes acoustiques, modèle (LS) et En bas à droite) modes optiques à 10 meV, modèle (LS).....	168
<b>Figure 7-25 :</b> Comparaison LD classique et IXS pour la propagation des phonons LA et optiques dans la direction pseudopériodique (axe a), l'intensité calculée pour la courbe en couleur. Droites verticales posent les spectres à $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ , $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ et $0.29 \text{ \AA}^{-1}$ .....	169
<b>Figure 7-26 :</b> Comparaison LD classique et IXS pour la propagation des phonons LA et optiques dans la direction pseudo-quasipériodique (axe b), l'intensité calculée pour la courbe en couleur . Les droites verticales posent les spectres à $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ et $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ .....	169
<b>Figure 7-27 :</b> Résultats de l'analyse avec la convolution 4D avec les facteurs de structure dynamique (DSF) et les largeurs des modes (Width) sur les dispersions des phonons du pic de Bragg (400) vers [100] et du Bragg (060) vers [010], dont les résultats sont présentés dans les annexes (7-3) et (7-4). Un couplage dans la direction [100] est observé entre le mode acoustique et le premier mode optique	170
<b>Figure 7-28 :</b> Le couplage entre le phonon acoustique LA (rouge) et le mode optique (vert) dans la direction pseudopériodique [100].....	171
<b>Figure 7-29 :</b> Le couplage localisé entre le phonon acoustique LA (rouge) et le mode optique (vert) dans la direction pseudo-quasipériodique [010] .....	172
<b>Annexe 7-1 :</b> Les spectres des phonons TA (INS) et les fits dans la direction pseudo-quasipériodique (qz).....	175
<b>Annexe 7-2 :</b> Les spectres des phonons TA (INS) et les fits dans la direction basse symétrie de (400)-(206) .....	177
<b>Annexe 7-3 :</b> Les spectres des phonons LA (IXS) et les fits dans la direction pseudopériodique .....	178
<b>Annexe 7-4 :</b> Les spectres des phonons LA (IXS) et les fits dans la direction pseudo-quasipériodique .....	180

## Chapitre 8 : La conductivité thermique avec la méthode Green-Kubo

<b>Figure 8-1 :</b> Calcul des déplacements atomiques dans o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> , (structure HS) à partir de la simulation MD classique. Nous voyons un plateau dans MSD totale et partiel, ce qui nous indique qu'il n'y a pas de diffusion des atomes dans la structure.....	185
<b>Figure 8-2 :</b> Calcul de la distribution de paire g(r) dans la structure o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> , obtenue par une simulation MD classique sur le modèle (HS). Les distances entre premiers voisins estimés sont en accord avec les références de la structure données dans le chapitre 6.....	186
<b>Figure 8-3 :</b> Comparaison de la densité généralisée des états vibrationnels par la dynamique moléculaire ab-initio et classique. Les potentiels de paires semi-empiriques oscillants en classique et les pseudo-potentiels en ab-initio sont utilisées pour décrire les interactions. En référence nous donnons la GVDOS mesurée par M. Mihalkovič et al. (3). Un bon accord est observé. ....	187
<b>Figure 8-4 :</b> Calcul des densités totales et partielles des états de phonons à 300 K a) la dynamique de réseau classique b) la dynamique moléculaire. Les pDOS sont reproduites par la MD en rapport à la LD.....	187
<b>Figure 8-5 :</b> a) Courbe de dispersion au voisinage du pic de Bragg (400) montrant la propagation des phonons dans la direction pseudo-quasipériodique $q_z$ . a) Le résultat a été obtenu par des mesures sur IN22. b) Le résultat de la simulation MD, et calculé avec nMoldyn à partir d'une trajectoire obtenue en MD classique (LAMMPS). Nous observons les deux branches et l'ouverture d'un gap en bord de ZB. En rouge les modes acoustiques ont une forte intensité, en bleu il s'agit du Bruit de fond.....	188

<b>Figure 8-6 :</b> Propagation des modes longitudinaux dans la direction pseudopériodique. Ce résultat est obtenu par la dynamique moléculaire avec les termes anharmoniques, à 300 K sur le modèle (HS)	189
<b>Figure 8-7 :</b> Propagation des modes longitudinaux dans la direction pseudopériodique. Ce résultat est obtenu par la dynamique de réseau classique dans l'approximation harmonique sur le modèle (HS)	189
<b>Figure 8-8 :</b> Les étapes d'une simulation dans LAMMPS pour calculer la conductivité thermique de réseau. Ces étapes sont faites dans une simulation avec LAMMPS pour utiliser les méthodes MD et GK dont l'objectif est de calculé $\kappa_{ph}$ .	191
<b>Figure 8-9 :</b> La phase d'équilibration (50 ps) et la phase de production calcul MD et Green-Kubo (1ns). Les deux calculs MD et GK sont faits dans une même simulation dans le temps pour estimer $\kappa_{ph}$ .	192
<b>Figure 8-10 :</b> Représentation de la fonction d'autocorrélation normalisée dans le calcul de MD-GK pour l'approximant o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> . Nous observons la décroissance suivant une fonction exponentielle à un temps plus petit que 10 ps. Puis la fonction HCACF oscille autour de zéro.	193
<b>Figure 8-11 :</b> Potentiel intermoléculaire de Lenard Jones pour le cristal d'Argon	195
<b>Figure 8-12 :</b> Cristal Argon, a) maille primitive et l'espace réciproque, b) maille cubique face centrée	195
<b>Figure 8-13 :</b> a) Fonction HCACF en fonction du temps, soit 10 ps et b) La conductivité thermique dans l'argon cristallin à différentes températures. Nous voyons que la fonction HCACF doit être à zéro pour que $\kappa_{ph}$ est convergée	196
<b>Tableau 8-1 :</b> Comparaison de la conductivité thermique estimée pour l'argon avec les références bibliographiques (simulations et expériences). Nous avons un bon accord, de nos calculs avec les références.	196
<b>Figure 8-14 :</b> Structure cristalline en diamant du silicium avec 8 atomes dans la maille multiple, en gris il s'agit de la représentation de l'espace réciproque	197
<b>Figure 8-15 :</b> Courbe de la fonction d'autocorrélation du flux, avec en bleu la sommation sur les 6 calculs de cette fonction sur 300 ps et en rouge l'intégration de la fonction d'autocorrélation	197
<b>Tableau 8-2 :</b> Comparaison de la conductivité thermique estimée pour le silicium avec des références bibliographiques. Nous avons aussi un bon accord, de nos calculs avec les références.	198
<b>Figure 8-16 :</b> Comparaison de la GVDOS, sur par la LD (CASTEP (24) et la MD (LAMMPS))	198
<b>Figure 8-17 :</b> a) La fonction d'autocorrélation du flux de chaleur à deux temps de la simulation MD à 300 K. Après 15 ns les oscillations dans la fonction HCACF sont supprimées. b) la conductivité thermique pour chaque simulation MD-GK (noir), puis nous calculons la moyenne de toutes ses simulations (rouge). L'approche MD-GK est statistique et doit être utilisé sur plusieurs simulations.	199
<b>Figure 8-18 :</b> a) Évolution de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur (HCACF). Elle converge très rapidement après quelques dizaines de ps. b) Calcul de la conductivité thermique pour le modèle avec du désordre sur 10 simulations à 300 K le long des trois directions a, b et c. Il y a une anisotropie de $\kappa_{ph}$ en rapport à la direction cristallographique	200
<b>Figure 8-19 :</b> Étude de l'effet de la taille de la boîte sur le calcul de conductivité thermique, pour une simulation à 300 K sur 1 ns, pour le modèle 1 (HS). Une boîte de simulation (8×8×8) est le minimum pour obtenir un calcul réaliste de la conductivité thermique.	201
<b>Figure 8-20 :</b> Calcul de la conductivité thermique de réseau totale en fonction de la température dans le modèle ordonné et le modèle qui implique du désordre atomique pour o-Al <sub>13</sub> Co <sub>4</sub> . Les calculs sont bons à partir de 200 K. En dessous, nous observons un décrochage des calculs par rapport au mesures (27). Nous pouvons l'expliquer par les processus de diffusion des phonons avec les impuretés non pris en compte dans les calculs	202

## Chapitre 9 : Les clathrates et le système $\text{Ba}_8\text{Ge}_{46-x-y}\square\text{Au}_x$

<b>Tableau 9-1 :</b> Données cristallographiques sur les trois principales familles de clathrates.....	205
<b>Tableau 9-2 :</b> Sites atomiques du réseau cristallographique dans les clathrates de type I.....	206
<b>Figure 9-1 :</b> a) Arrangement des sites de la structure hôte, où les positions des sites sont indiquées en référence au tableau (9-2). Puis les cages dans le clathrate $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_6$ , Ba (orange), Ge (gris) et Au (jaune), avec l'atome Ba sur le site (6d), Au sur le site (6c) et Ge sur le site (24k). b) Le dodécaèdre est formé de 20 atomes Ge centré sur un atome Ba. c) Le tétradécaèdre est formé de 24 atomes, (20 de Ge et 4 Au) centré sur un atome Ba (6d) .....	206
<b>Figure 9-2 :</b> Dans le cristal diatomique à deux dimensions, nous illustrons l'approximation du modèle de Debye, avec une sphère et sur la relation de dispersion. Le décalage sur la dispersion est observé lorsque les modes ne sont plus dans le régime linéaire. ....	211
<b>Figure 9-3 :</b> Représentation de deux mailles dans la structure de $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$ dite de haute symétrie .....	215
<b>Figure 9-4 :</b> Maille cubique unitaire dans la phase $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ avec les empilements des dodécaèdres et des tétradécaèdres, atome Ba (marron), Ge (violet) et Au (jaune) .....	215
<b>Figure 9-5 :</b> a) Deux grandes cages dans la structure de $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ . b) Projection de la structure $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ sur la structure de haute symétrie de $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$ en trait plein.....	215
<b>Figure 9-6 :</b> Structure des grandes cages pour décrire le désordre, ici avec le remplacement des deux atomes Au par Ge dans notre modèle numérique .....	216
<b>Tableau 9-3 :</b> Détails des calculs sur les configurations de la structure par rapport à la taille de la super-maille et du ratio Ge/Au. Nos études montrent que la super-maille est suffisante pour rendre compte du désordre atomique. Et elle est stable, donc nous pouvons faire des études de dynamique de réseau sur ce modèle numérique .....	216
<b>Figure 9-7 :</b> Échantillon $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ pour les mesures INS.....	217
<b>Figure 9-8 :</b> Diffraction des plans cristallographiques orientés suivant [110] et [011]. Les bandes fines indiquent que l'échantillon est de bonne qualité.....	217
<b>Figure 9-9 :</b> Diffraction des plans atomiques avec fit de la coupe (mosaïcité $\sim 0.011^\circ$ ), a) les plans sont perpendiculaires à la direction [110] et b) les plans sont perpendiculaires à la direction [011].....	217
<b>Figure 9-10 :</b> Diffraction dans l'espace réciproque des plans cristallographiques orientés suivant [110] et [100]. Ici aussi nous remarquons que les bandes sont fines. ....	
<b>Figure 9-11 :</b> Diffraction des plans atomiques perpendiculaire à la direction [100], avec fit de la largeur de la coupe. Une mosaïcité de $0.010^\circ$ est calculée.....	218
<b>Figure 9-12 :</b> Densité des états électroniques obtenus par la DFT pour le composé $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_6$ . Nous voyons que le niveau de Fermi n'est pas situé au minimum du pseudo-gap. Un désordre dans la structure donnera le placement de EF dans ce minimum.....	219
<b>Figure 9-13 :</b> a) Conductivité thermique dans le composé $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square$ et le Germanium (53). Nous notons que la mesure de la conductivité pour Ge a été divisée par un facteur 10 pour la comparer avec le clathrate d'or. b) Les mesures de conductivité thermique dans le clathrate d'or dans deux directions [111] et [011] montrent une anisotropie à faible température. Les mesures de conductivité thermique pour le clathrate ont été faites dans le groupe de S. Paschen et de P. Tomes à Vienne dans le cadre de notre collaboration.....	219

## Chapitre 10 : La dynamique de réseau dans le clathrate $\text{Ba}_8\text{Ge}_{46-x-y}\square\text{Au}_x$ : expériences et simulations

**Figure 10-1 :** Calcul de la GVDOS, pour les modèles des clathrates  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$  (HS) et  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  (LS) et le système  $\text{Ge}_{46}$  (empty cage). Nous observons que des modes de vibrations (4 meV et 6 meV) sont présents dans le clathrate d'or du fait des atomes Au et Ba..... 227

**Figure 10-2 :** Mesure de la résolution de l'instrument sur le vanadium (monochromateur et analyseur en graphite,  $k_f$  est fixé à  $2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il y a les mesures (points) et le fit (trait continu). a) Courbes noires, la mesure de résolution standard, le fit donne une largeur FWHM = 1.11 meV, l'analyseur est courbé. b) Les courbes bleues, la mesure de haute résolution avec une largeur FWHM = 0.89 meV. Les courbes pour la haute résolution ont été multipliées par un facteur 4 pour comparer avec les courbes de la résolution standard..... 228

**Figure 10-3 :** Spectre de diffraction perpendiculaire à la direction [0-11], les intensités des pics de Bragg sont pondérées par la cross section des rayons X. Nous présentons la direction de la mesure des phonons transverses du pic de Bragg (6,0,0)..... 228

**Figure 10-4 :** Cartographie des modes de propagation des phonons dans la direction M [011]. Les points sont les mesures. a) La courbe en couleur représente les intensités des modes mesurées expérimentalement. b) La courbe en couleur correspond aux résultats de la simulation (VASP + PHONON). Les panels c) à h) sont des q-sections correspondant aux lignes (jaunes continues) dans les figures a) et b). Les lignes noires en pointillées sont les bords de zone de Brillouin dans la direction M ( $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ ). La description des couleurs est : le mode acoustique (violet), optique (bleu), calcul total (rouge). ..... 229

**Figure 10-5 :** Simulation de la résolution standard sur 2T en fonction de la pente locale du mode acoustique utilisé pour la comparaison dans la figure (10-4). ..... 230

**Figure 10-6 :** a) Calcul de la résolution instrumentale, en configuration standard (noir) et haute résolution (orange). La configuration "HR" donne une meilleure résolution instrumentale pour tous les points q. b) Comparaison des spectres INS dans la configuration de haute résolution de 2T entre le clathrate ( $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ) et le germanium ( $q = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les points ont la même pente, donc la même résolution de l'instrument. L'élargissement dans le clathrate ne peut être que physique. .... 231

**Figure 10-7 :** Calcul dans l'approximation harmonique avec CASTEP pour le Germanium: a) la dispersion des phonons dans les directions de hautes symétries. b) la densité des états de phonons. 233

**Figure 10-8 :** Courbe (INS) en couleur de la dispersion du mode TA dans la direction [011] à 300 K, La courbe noire est le calcul du mode TA..... 234

**Figure 10-9 :** Dispersion du mode TA, les mesures (points) et le modèle (ligne). Le fit dans le régime linéaire (bleu) et la courbure (rouge) ..... 234

**Figure 10-10 :** Les panels a-b-c), le couplage en bord de zone du mode acoustique avec le 1er mode optique à 4.5 meV, puis sur les panels d-e-f) le couplage des deux modes optiques de basse énergie. Ces couplages s'accordent avec les anti-crossing observés dans la courbe de dispersion. .... 235

**Figure 10-11 :** Le facteur de structure dynamique de tous les modes : Avec les transferts tel que : Acoustique (noir)  $\rightarrow E_1$  (rouge),  $E_1 \rightarrow E_2 - E_3$  (bleu),  $E_2 - E_3 \rightarrow E_4$  (vert). Le transfert de la DSF du mode TA sur les optiques est observés car les modes sont couplés ..... 235

**Figure 10-12 :** Les résultats de  $\Gamma$  et  $\tau$  sur le mode acoustique en q à partir des mesures sur 2T (TAS) et IN22 (spin-echo) a) la largeur  $\Gamma$  (FWHM) et b) le temps de vie noté  $\tau$ . Nous donnons les limites inférieures sur 2T et IN22-SE pour estimer la largeur du mode TA, dont les données sont présentées dans les annexes (10-4) et (10-6) ..... 236

**Figure 10-13 :** Polarisation instrumentale calculée avec SRescal. a) pour les 4 points q de nos mesures des phonons TA polarisés [100]. Si q augmente, la résolution est meilleure car la pente est plus faible. b) Calcul de la polarisation instrumentale pour le point  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  et le fit, puis les 3 contributions

présentées dans l'équation (10-5). Nous voyons que le fit de la polarisation avec le terme d'ordre est suffisant pour obtenir le temps de vie d'un mode de phonons..... 237

**Figure 10-14 :** Mesure spin-echo pour un temps de Fourier de 3.79 ps, L'intensité est modulée en fonction de l'écart de la valeur du champ magnétique par rapport à l'écho théorique. Ensuite le signal est fitté à l'aide de l'équation (4-54) du chapitre (4) pour pouvoir déterminer la polarisation du mode pour un  $\tau$  donné. Ici les paramètres sont : une période  $\omega = 10.479$  rad, un bruit de fond de 13.66 cts/10 min et une intensité  $I_0 = 241.12$  cts/10 min. Le fit nous permet d'estimer une polarisation du signal de 0.62 (a.u.). Ce paramètre sera calculé pour chaque temps de Fourier mesuré. .... 238

**Tableau 10-1 :** Les résultats des fits de la polarisation en fonction de  $\tau$  présentés dans la figure (10-15) à 300 K. Les résultats montrent que le temps de vie des phonons diminue lorsque  $q$  augmente .....239

**Figure 10-15 :** Comparaison de la polarisation du mode TA pour 4 point  $q$  à 300 K, les points sont les données et les lignes sont les fits avec une exponentielle décroissante, en référence à l'équation (4-49) du chapitre (4) et les résultats des fits sont présentés dans l'annexe (10-6). Nous voyons clairement que le temps de vie du mode diminue lorsque  $q$  augmente en accord avec un mode amorti dans le temps. .... 239

**Figure 10-16 :** Mesure de la polarisation à 300 K et 10 K du mode TA pour  $q = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  dans le régime linéaire et  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  dans le domaine de couplage. Nous ne voyons pas d'effet de la température à  $q = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ , mais le temps de vie du phonon diminue avec la température, pour le point  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  240

**Figure 10-17 :** Parcours de nos mesures avec l'ellipsoïde dans le plan de diffusion  $[H,H,0]-[0,0,L]$  à  $|\vec{Q}| = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$ . Les points colorés représentent les mesures suivant des directions cristallographiques différentes  $[011]$ ,  $[111]$ ,  $[211]$ ,  $[411]$  et  $[100]$ ..... 241

**Figure 10-18 :** Évolution de l'intensité des modes de phonons en fonction de la direction et de l'angle  $e_1 \sim \theta$ . Les intensités des modes de vibrations à basse énergie sont dépendantes des directions de mesures. .... 241

**Figure 10-19 :** Représentation de l'intensité du mode  $E_1$  à  $|\vec{Q}| = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$  et  $E = 4.5 \text{ meV}$  pour tous les  $5^\circ$  dans la gamme  $-90^\circ < \theta < +90^\circ$ . Nous avons placé des directions de polarisation des modes..... 242

**Figure 10-20 :** Représentation de l'intensité de ce mode  $E_2$  à  $|\vec{Q}| = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$  et  $E = 6.5 \text{ meV}$  pour tous les  $5^\circ$  dans la gamme  $-90^\circ < \theta < +90^\circ$ . Nous avons placé des directions de polarisation des modes. 242

**Figure 10-21 :** La grande cage dans le clathrate d'or avec Ge (gris), Au (jaune) et Ba (marron). a) Le plan perpendiculaire à la direction  $[411]$  et b) le plan perpendiculaire à la direction  $[111]$ . Les flèches noires montrent les directions de vibration de l'atome Ba. Les flèches rouges montrent les interactions Ba-Au qui impact le mouvement de l'atome Ba ..... 243

**Figure 10-22 :** Mesures des modes pour 300 K et 10 K corrigés par le facteur de Bose, a)  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et b)  $q = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$ . Les flèches montrent le comportement en température des modes, l'acoustique ne change pas, les deux modes optiques (6.5 meV et 10.5 meV) ont une énergie qui baisse si  $T$  augmente. Par contre le mode à 4.5 meV a un comportement opposé avec un décalage vers les basses énergies si  $T$  diminue. Il s'agit d'un comportement dit "anormal". .... 245

**Figure 10-23 :** Comparaison de  $S(\vec{Q}, \omega)$  entre les mesures INS (haute résolution) et les calculs sur les deux modèles : Panels a), c) et e) pour le modèle  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40}\text{Au}_6$  (HS) et les panels b), d) et e) pour le modèle  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  (LS). Les calculs ont été convolués par une fonction Gaussienne dont la largeur est de 0.2 meV soit la résolution instrumentale en parfaite focalisation au point  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous voyons que le profil élargie du mode acoustique est mieux reproduit dans le calcul (LS) ..... 246

**Figure 10-24 :** a) Calculs des densités des états de phonons totale et partielles à partir de la MD ab-initio, b) la densité des états des phonons pour le calcul harmonique (DFT + PHONON) et c) le calcul du taux de participation des atomes sur les modes de phonons. Tous les calculs ont été faits sur le modèle (HS). Il y a des modes de vibrations des atomes Ba vers 5 meV dont le PR est faible, il s'agit de modes localisés dont ne propageant peu la chaleur dans le réseau..... 247

**Figure 10-25 :** Présentation des mouvements des atomes, pour des modes transverses polarisés [100] dans la structure du clathrate d'or [100]-(010) avec  $4 \text{ \AA} \leq z \leq 6 \text{ \AA}$ . a) La structure dans le clathrate d'or dans le modèle (HS), avec la maille cubique rectangle noir. b) le mode acoustique, pour lequel tous les atomes participent avec des mouvements de mêmes amplitudes et directions. c) Le mode optique  $E_1$  à 4.5 meV, il est localisé surtout sur les atomes  $Ba_2$  (6c) aux centres des grandes cages. Les mouvements sont suivants [100] et, plus important, pour les atomes  $Ba_2$  aux centres des grandes cages. .... 248

**Annexe 10-1 :** La configuration du spectromètre 2T au LLB..... 251

**Annexe 10-2 :** Les résultats du traitement avec la résolution pour le Germanium (résolution standard) ..... 252

**Annexe 10-3 :** Les résultats du traitement avec la résolution pour le clathrate (résolution standard) ..... 255

**Annexe 10-4 :** Les résultats du traitement avec la résolution pour le clathrate (haute résolution)... 259

**Annexe 10-5 :** Développement des expressions des composantes de la matrice  $H$  dans SEscal .... 261

**Annexe 10-6 :** Les mesures spin-echo sur IN22 ..... 262

**Annexe 10-7 :** Les résultats des mesures en température pour le clathrate ..... 266

## Chapitre 11 : La conductivité thermique avec le modèle phénoménologique

**Figure 11-1 :** Étude de la chaleur spécifique dans la modélisation du clathrate d'or. a) Calcul de  $C_v/T^3$  avec les contributions de type Debye et Einstein. b) Calcul de  $C_v$  avec les contributions du système  $Ge_{46}$  et des modes d'Einstein que nous comparons aux mesures de  $C_v$  mesurée par le Groupe de S. Pashen à Vienne dans le cadre de notre collaboration. Dans le panels a), nous observons la contribution des modes d'Einstein à basse température. Mais à partir de 60 K,  $C_v$  suit un modèle de Debye donc dépendant des cages. Dans le panel b), Le calcul de  $C_v$  dans un modèle de cage vide  $Ge_{46}$  rend compte du réseau hôte dans  $C_v$  plus importante que le réseau invité avec des modes d'Einstein..... 269

**Figure 11-2 :** Comparaison de  $C_v$  mesurée, puis par calcul (DFT – PHONON) pour les deux modèles atomiques et le système  $Ge_{46}$ . Nous ne voyons pas d'effet due aux désordre sur le calcul de  $C_v$ ..... 270

**Figure 11-3 :** Propagation des phonons et le fit de la dispersion à 300 K a) la branche TA mesurée, avec  $V_{son} = 3067 \text{ m/s}$ . b) la branche LA calculée, avec  $V_{son} = 4987 \text{ m/s}$ , en accord avec l'article de M. G. Holland (15), soient  $V_{son,TA} = 3391 \text{ m/s}$  et  $V_{son,LA} = 5142 \text{ m/s}$ . .... 274

**Figure 11-4 :** Évolution du temps de vie des phonons sur les modes LA et TA pour les températures de 300 K et 80 K en fonction de  $q$  que nous avons introduit dans notre modèle SMRT. La comparaison de notre calcul à 80 K donne la cohérence avec le modèle de M. G. Holland (13)..... 274

**Figure 11-5 :** Conductivité thermique dans Ge calculé pour les modes TA et LA avec notre modèle SMRT à 300 K. Deux régimes sont observés avec la croissance de la courbe correspondant à un régime linéaire puis la diminution car la dispersion est courbée ..... 275

**Figure 11-6 :** La largeur intrinsèque, extraite de nos mesures INS et spin-echo, sur la branche TA dans le clathrate d'or et le fit de  $\Gamma_q(q)$  avec une dépendance en  $q^4$  (courbe orange) et  $q^2$  (courbe noire). b) Le temps de vie des phonons sur la branche TA extraite des mesures 2T et IN22. c) La dispersion de la branche TA dans le clathrate d'or appliquée dans le modèle SMRT. d) La contribution d'une branche TA, avec la conductivité thermique par unité d'énergie dans le Ge et le clathrate d'or. Dans celui-ci nous avons appliqué les deux évolutions de  $\Gamma_q(q)$  du panel a), toujours pour un mode TA. Pour Ge, nous avons divisé par un facteur 10, pour comparer avec le clathrate d'or. La réduction du régime linéaire plus une diminution du temps de vie rapporte la faible contribution des branches TA du clathrate.. 276

**Annexe 11-1 :** La densité des états de vibration..... 280

**Annexe 11-2 :** La chaleur spécifique ..... 282



**Figure 11-7 :** Calcul de  $C_v$  avec le modèle de Debye pour le clathrate d'or que nous comparons à la mesure expérimentale. a) A basse température, la dépendance en  $T^3$  est reproduite. b) A haute température, le  $C_v$  calculé tend bien vers la valeur de Dulong-Petit pour les clathrates de type I .... 282

**Figure 11-8 :** Calcul de l'intégrale de  $C_v$  en fonction de la température en  $q$  et  $\omega$  avec le modèle de Debye appliqué au clathrate. La cohérence est observé et nous retrouvons la dépendance en  $T^3$  à basse température et  $C_v$  tend vers la limite de Dulong et Petit (courbe bleue) à haute température. .... 283

**Mots clés :** Alliages métalliques complexes (CMAs), Quasicristaux et Approximants périodiques, Clathrates, dynamique de réseau, Phonons, Diffusion Inélastique des Neutrons (INS) et des Rayons X (IXS), conductivité thermique et simulations atomistiques.

**Résumé :** Les alliages métalliques complexes sont des matériaux qui présentent un ordre à longue distance caractérisé par de grandes mailles comprenant plusieurs centaines d'atomes disposés en clusters. Une propriété caractéristique des CMAs est une conductivité thermique de réseau, dû aux phonons, très faible ( $\sim 1.3$  W/m.K), ce qui donne un intérêt pour leur utilisation comme thermoélectriques. Malgré de récentes avancées sur les connaissances de leurs structures, la nature des modes de vibrations des phonons dans ces réseaux restent une question ouverte : quel est le rôle des clusters ? Est-ce qu'il y a des modes critiques ? Pour répondre à cette problématique, mon projet de thèse a eu pour objectif de comprendre la nature des modes de vibrations à l'échelle atomique et la relation avec la conductivité thermique de réseau sur deux systèmes : la phase  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$  qui est un approximant de la phase décagonale  $\text{AlNiCo}$  et le clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ , présentant des propriétés thermoélectriques. Mes investigations combinent des expériences de diffusion inélastiques des neutrons et des rayons-X et des simulations à l'échelle atomique.

Une analyse détaillée des résultats expérimentaux obtenus par diffusion inélastique sur monocristaux pour les branches acoustiques a permis de mettre en évidence, pour la première fois, un temps de vie fini des phonons acoustiques lorsqu'ils interagissent avec les modes de basses énergies liés aux atomes dans les clusters. Pour les deux systèmes étudiés, nous observons que la branche acoustique n'est plus linéaire et le temps de vie des phonons acoustiques est réduit à quelques picosecondes. Ce faible temps de vie dépend peu de la température comme la conductivité thermique. Les simulations à l'échelle atomique, en utilisant des calculs DFT et des potentiels de paires oscillants pour des simulations de dynamique moléculaire, ont permis de montrer que ce temps de vie est un effet anharmonique lié au désordre de structure. Les simulations confirment la faible dépendance en température de ce temps de vie. Dans  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ , nous avons calculé la conductivité thermique avec la dynamique moléculaire et la méthode de Green-Kubo. Pour  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  nous avons appliqué un modèle phénoménologique pour l'estimer en utilisant les résultats INS. En conclusion nous démontrons les effets de la complexité structurale sur la conductivité thermique en lien avec la dynamique de réseau.

**Keywords:** Complex metallic alloys (CMAs), Quasicrystals and Approximants-crystal, Clathrates, lattice dynamics, Phonons, Inelastic Neutrons and X-rays Scattering (INS and IXS), thermal conductivity, and atomic simulations.

**Abstract:** Complex metallic alloys are long range ordered materials, characterized by large cells, comprising several hundreds of atoms and cluster building blocks. A key property of CMAs is the low lattice thermal conductivity ( $1.3$  W/m. K), which suggests a potential application for CMAs for thermoelectricity. Despite recent advances structure determination, the nature of the phonons modes remains an open question: do the clusters playing a role? Are there critical modes? To tackle this problem, my PhD project aims to understand the vibrational modes at atomic scale and the relation to lattice thermal conductivity in  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$  which is an approximant of the quasicrystal, decagonal phase  $\text{AlNiCo}$  and the clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$ . In this work we have used Inelastic Neutron and X-ray Scattering experiments and atomic scale simulations, based on density functional theory and empirical pair potentials.

A detailed analysis of the results of inelastic scattering experiments on monocrystals for the acoustic branches have shown, for the first time, a finite lifetime for acoustic phonons when they interact with the low-lying dispersion-less excitations due to atoms in the cluster. In both systems, we observe that when an acoustic branch flattens near the zone boundary, the phonon lifetime is a few picoseconds. The phonon lifetime is approximately independent of temperature like the lattice thermal conductivity. Lattice and molecular dynamics simulations with DFT and empirical, oscillating pair potentials show that the finite phonon lifetime is an anharmonic effect, due to structural disorder, explaining the weak temperature of the phonon lifetime. For  $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ , we have calculated the thermal conductivity with the Green-Kubo method based on equilibrium MD simulations. For  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{40.3}\text{Au}_{5.25}$  we have developed a phenomenological model based on individual phonon modes. In conclusion, we have demonstrated how structural complexity affects thermal conductivity through the lattice dynamics.